J. M. EDER, AUSFÜHRLICHES HANDBUCH DER PHOTOGRAPHIE
BAND II, 2. TEIL

J. M. EDER

# DIE PHOTOGRAPHIE MIT DEM KOLLODIUMVERFAHREN

DRITTE AUFLAGE

SLUB
Wir führen Wissen.

Wiss.-photogr. Institut
der Technischen Hochschule
DRESDEN A 24, Georg-Bähr-Str. 1

SLUB
Wir führen Wissen.

SLUB
Wir führen Wissen.

SLUB
Wir führen Wissen.

Wiss.-photogr. Institut
der Techn. Hochschule
DRESDEN A 24, George-Bähr-Str. 1

Ausführliches Handbuch

der

# PHOTOGRAPHIE

von

Hofrat Dr. **Josef Maria Eder**

e. Professor für Photochemie an der technischen Hochschule, e. Direktor der Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt und wirkl. Mitglied der Akademie der Wissenschaften in Wien

---

Zweiter Band, zweiter Teil

Dritte gänzlich umgearbeitete und vermehrte Auflage

**Halle (Saale)**
Verlag von Wilhelm Knapp
1927.

Wiss.-photogr. Institut
der Techn. Hochschule
DRESDEN A 24, George-Bähr-Str. 1

# Die Photographie

mit dem

# Kollodiumverfahren

(Nasses und trockenes Kollodiumverfahren,
Bromsilber- und Chlorsilber-Kollodium-Emulsion)

von

Hofrat Dr. **Josef Maria Eder**

e. Professor für Photochemie an der technischen Hochschule, e. Direktor der Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt und wirkl. Mitglied der Akademie der Wissenschaften in Wien

---

Mit 69 Abbildungen

Dritte gänzlich umgearbeitete und vermehrte Auflage

A 1m

**Halle (Saale)**
Verlag von Wilhelm Knapp
1927.

zell1 m001 4AQ PH21 R2017 8 19564

544856 14

Sächsische Landesbibliothek -
Staats- und Universitätsbibliothek Dresden

1 2. MAI 2000

D-20b-3

Standort: 05, GPH

AP 93400 E22-2.2.(3)

Copyright by Wilhelm Knapp,
Halle (Saale).

2000.8.016871.001.

SLUB
Wir führen Wissen.

# VORWORT.

Die photographischen Aufnahmen in der Kamera geschahen zur Zeit der Erfindung der Daguerreotypie (1839) auf jodierten Silberplatten; es waren dies direkte Positive, die nicht gut zu vervielfältigen waren. (Vergl. Bd. IV. 4. Teil dieses „Handbuches".)

Schon damals war man bestrebt, Papiernegative mittels Jodsilber und Gallussäure- oder Pyrogallussäure-Entwicklung zu erzeugen, die kopierfähig für Chlorsilberpapier waren; leider störte das Papierkorn die Negative sehr die Feinheit der Kopien. Deshalb versuchte man Glasplatten (Talbot, Talbotypie) mit Überzügen von Eiweiß, Stärke, Gelatine usw. (Niepçe, Niepçotypie); aber die Lichtempfindlichkeit war gering. Aus diesen Anfängen wuchs mit gewaltigem Erfolge das nasse Kollodiumverfahren (Le Gray, 1850) hervor, das den Aufschwung und die gänzliche Umwälzung der Porträt- und Landschaftsphotographie sowie der Reproduktionsverfahren mit sich brachte. Es beherrschte die gesamte Photographie während ungefähr 25 Jahren, bis es auf den meisten Gebieten durch die Photographie mit Bromsilbergelatine (70er Jahre des vorigen Jahrhunderts) verdrängt wurde.

Aber das nasse Kollodiumverfahren besaß so gute Eigenschaften für die Reproduktion bei der Wiedergabe von Strichzeichnungen und ist heute noch bei der Photographie solcher Vorlagen bezüglich Feinheit der Schärfe und Präzision unübertroffen, so daß es seine große technische Bedeutung für Reproduktionszwecke, Autotypie, Chemigraphie usw. nicht verlor und sich als ökonomisch gut bewährte.

Die Photographie mit Bromsilberkollodium schloß sich historisch an das nasse Kollodiumverfahren an, geriet aber mit dem Auftauchen der Bromsilbergelatinetrockenplatte fast in Vergessenheit.

SLUB
Wir führen Wissen.

Es ist das Verdienst des Dr. E. Albert in München (dem Sohne des Erfinders des Schnellpressen-Lichtdruckverfahrens), daß er 1882 die Vorzüge des farbentonrichtigen (orthochromatischen, oder wie Albert es nannte: isochromatischen) Verfahrens der Kollodiumemulsion nicht nur erkannte, sondern auch in die Praxis der Gemäldereproduktion einführte und wissenschaftlich begründete.

Die genaue Kenntnis dieser Kollodium-Negativverfahren ist für den Reproduktionstechniker von Wichtigkeit.

Die zweite Auflage dieses Bandes meines „Handbuches“ war schon seit längerer Zeit vergriffen und es stieg die Nachfrage danach. Deshalb entschloß ich mich, die Neuauflage selbst zu übernehmen, da ich selbst noch an der Fortbildung des nassen Kollodiumverfahrens in den 70er Jahren mitgewirkt hatte, die Chemie des Kollodiums mit begründen half, die Bildung der komplexen Jod- und Bromsalze im Negativkollodium studierte und neue Verstärkungsmethoden fand. Auch mit dem Bromsilberkollodium befaßte ich mich seit seinem ersten Erscheinen und so fiel mir die Bearbeitung dieses Bandes leichter, da vielleicht jüngere Fachkollegen diesem Verfahren doch fremder gegenüberstehen.

Die hier mitgeteilten Verfahren habe ich alle praktisch erprobt, habe meine Verfahren bei der Errichtung der Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien mitgebracht und in meinem Versuchslaboratorium unter steter Prüfung im praktischen Betriebe kontrolliert; sie sind in der Folge Gemeingut vieler meiner Schüler geworden.

Die Erfindungen und Erfahrungen verschiedener Fachmänner habe ich genau registriert und tunlichste Vollständigkeit erstrebt.

Der Theorie der Autotypie und der Funktion des Rasters wird in einem besonderen Bande (II. 4.) dargestellt, denn dieses Thema ist in den deutschen Lehrbüchern stiefmütterlich behandelt, obwohl eine — allerdings sehr zerstreute — internationale Fachliteratur vorliegt, deren Kenntnis für das Studium und den Fortschritt auf diesem Gebiete unerläßlich ist. Für die Bearbeitung dieses wichtigen Gebietes habe ich Herrn Dr. Alfred Hay, wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Technischen Hochschule in Wien (Lehrkanzel für Photogrammetrie und Geodäsie), gewonnen, und es sollen die Auto-

typie und die verwandten Rasterverfahren, bei denen die Kollodiumphotographie eine wichtige Rolle spielt, separat im 4. Teil des II. Bandes behandelt werden.

Die Daguereotypie, Talbotypie und die älteren Negativverfahren in der Mitte des vorigen Jahrhunderts, welche als die Vorläufer des photographischen Kollodiumsverfahrens erscheinen, sind im 3. Teil des II. Bandes unter Berücksichtigung ihrer historischen und wissenschaftlichen Bedeutung zusammengefaßt, und bringen die Darstellung der Entwicklung der photographischen Negativverfahren zum Abschluß.

Wien, im Februar 1927.

J. M. Eder.

SLUB
Wir führen Wissen.

# INHALTSVERZEICHNIS.

## Erster Abschnitt.

## Das nasse Kollodiumverfahren.

### Erstes Kapitel.


Seite

Geschichte des Pyroxylins und Kollodiums — Anfänge des photographischen Kollodiumverfahrens . . . 3


### Zweites Kapitel.


Zusammensetzung der verschiedenen Arten der Nitrozellulose und photographisches Verhalten . . . . . 9

I. Einfluß der Qualität des Pyroxylins auf die photographische Schicht . . 13

II. Über die dem Pyroxylin anhaftenden Verunreinigungen . . . . . 14


### Drittes Kapitel.


Über die Lösungsmittel des Pyroxylins und deren Einfluß auf die Eigenschaften des Kollodiums . . . . . 17


### Viertes Kapitel.


Darstellung des Pyroxylins . . . . . 21

I. Kollodiumwolle mit Salpetersäure und Schwefelsäure . . . . . 21

Nitrierungsgemische mit Salpetersäure und überschüssiger Schwefelsäure.

Nitrierungsgemische mit gleichen Teilen Salpetersäure und Schwefelsäure 24

II. Kollodiumwolle mit Kalisalpeter und Schwefelsäure. . . . . 24

III. Herstellung von Kollodiumpapier oder Papyroxyl . . . . . 26

IV. Herstellung des Nitro-Zellstoffs oder Photoxylins für photographische, pharmazeutische Zwecke und für Zaponlack (Tauchlack für Metallwaren), auch für Folien (Filme) geeignet . . . . . 26

V. Gefahren beim Nitrieren der Baumwolle. . . . . 28

VI. Ausbeute an Kollodiumwolle beim Nitrieren . . . . . 29

VII. Gefällte Kollodiumwolle . . . . . 29


### Fünftes Kapitel.


Reinigung, Bleichen und Aufbewahren von Kollodiumwolle. — Zelloidinwolle und Zelloidin . . . . . 30


### Sechstes Kapitel.


Physikalisches und chemisches Verhalten von Kollodiumschichten — Prüfung von Kollodiumwolle und Kollodium . . . . . 31

Prüfung der Kollodiumwolle . . . . . 32

Transport von Pyroxylin . . . . . 33

**Siebentes Kapitel.** Seite

Herstellung von Rohkollodium . . . . . 34
Einfluß des Wassergehaltes . . . . . 37
Über das Filtrieren und Klären des Kollodiums . . . . . 38

**Achtes Kapitel.**

Literatur über das nasse Kollodiumverfahren. — Herstellung des Negativ-Kollodiums . . . . . 43
Literatur . . . . . 43

**Neuntes Kapitel.**

Die zur Herstellung des photographischen Negativ-Kollodiums verwendeten Salze . . . . . 44

**Zehntes Kapitel.**

Wirkung von freiem Jod oder Brom im Negativkollodium . . . . . 52

**Elftes Kapitel.**

Verschiedene Zusätze zum Negativkollodium . . . 53

**Zwölftes Kapitel.**

Über das photographische Verhalten von Jod-, Jodbrom- und Jodchlorkollodium . . . . . 54

**Dreizehntes Kapitel.**

Über die Quantität der Jod-Bromsalze im Negativkollodium . . . . . 56

**Vierzehntes Kapitel.**

Die Selbstzersetzung von jodiertem Negativkollodium und die Restauration desselben . . . . . 57

**Fünfzehntes Kapitel.**

Durchführung des nassen Kollodiumverfahrens zur praktischen Vorbereitung der Glasplatten . . . . . 59

**Sechzehntes Kapitel.**

Praktische Vorschriften zur Darstellung von jodiertem Negativkollodium . . . . . 66

**Siebzehntes Kapitel.**

Das Aufgießen des Negativkollodiums auf die Glasplatten . . . . . 69

**Achtzehntes Kapitel.**

Das Sensibilisieren im Silberbade . . . . . 73
Eigenschaften und Behandlung alter Negativsilberbäder . . . . . 82

### Neunzehntes Kapitel.

Die Exposition der nassen Kollodiumplatte . . . . . 86

### Zwanzigstes Kapitel.

Das Entwickeln der nassen Kollodiumplatten . . . . . 88
Manipulationen beim Entwickeln nasser Kollodiumplatten . . . . . 89
Die gewöhnliche Entwicklung mit Eisenvitriol (Ferrosulfat) . . . . . 95
Für Autotypie, Strichreproduktionen oder kontrastreiche Negative . . . . . 96
Modifikationen des Eisenentwicklers . . . . . 99
Der Pyrogallol-Entwickler. . . . . 104
Metol und Hydrochinon usw. als Entwickler . . . . . 106

### Einundzwanzigstes Kapitel.

Das Verstärken vor dem Fixieren . . . . . 107

### Zweiundzwanzigstes Kapitel.

Das Fixieren. . . . . 111

### Dreiundzwanzigstes Kapitel.

Das Verstärken nach dem Fixieren . . . . . 113
Die Verstärkung mit Silber . . . . . 113
Die Verstärkung mit Quecksilberchlorid . . . . . 114
Die Verstärkung mit Quecksilberjodid für Strichreproduktionen . . . . . 117
Kombinationen der Quecksilberverstärkung . . . . . 119
Verstärkung durch Überführung des Silberbildes in Jodsilber und dann in Schwefelsilber . . . . . 119
Verstärkung mit Schlippes Salz . . . . . 120
Verstärkung mit Ferrizyankalium und Bleisalzen (Bleiverstärkung) . . . . . 120
Verstärkung mit Kupferbromid und Silbernitrat . . . . . 122
Verstärkung mit Ferrizyankalium und Uran- oder Kupfersalzen . . . . . 123
Verstärkung mit Gold- und Platinsalzen . . . . . 123
Verstärkung durch Sonnenlicht . . . . . 124
Verstärkung mit Graphit . . . . . 125

### Vierundzwanzigstes Kapitel.

Abschwächen und Beseitigung des Schleiers von Kollodiumnegativen . . . . . 126
Klären von Negativen und Beseitigung von Schleier . . . . . 126
Lokale Abschwächung . . . . . 128

### Fünfundzwanzigstes Kapitel.

Das Trocknen und Firnissen der Negative . . . . . 129
Allgemeine Bemerkungen über Negativlack und das Firnissen . . . . . 129
Die Rohmaterialien . . . . . 134
Vorschriften zur Darstellung von Negativlack. . . . . 137
Photographische Kaltlacke . . . . . 140
Benzol-Kaltlack . . . . . 140
Chloroform-Kaltlack . . . . . 141

SLUB
Wir führen Wissen.

Seite

Tetrachlorkohlenstoff-Kaltlack . . . . . 141
Wässeriger Schellackfirnis . . . . . 141
Mittel, um die Lackschicht für die Bleistiftretusche geeignet zu machen . . 142
Mattlack . . . . . 144

**Sechsundzwanzigstes Kapitel.**

Über die Aufbewahrung der Kollodiumnegative, Lackrisse und andere Fehler des Lackes . . . . . 146
Das Entfernen des Lackes von Negativen und das Verstärken lackierter Platten 149

**Siebenundzwanzigstes Kapitel.**

Die Herstellung seitenverkehrter Negative und das Abziehen der Negative vom Glase . . . . . 151
Herstellung stärkerer Folien durch Übergießen mit Gelatine . . . . . 152
Abziehen mit Lederkollodium . . . . . 153
Eine Art des Abziehens mit dünner Gelatine und Übertragen auf Glas gab E. Albert 1894 an. . . . . 155
Abziehen durch Anpressen auf Gelatinefolien . . . . . 155
Zurichtung von Hauptnegativen für den Farbendruck . . . . . 155

**Achtundzwanzigstes Kapitel.**

Das Negativverfahren mit Silbernitrat-Kollodium und Versuche, das Kollodium durch andere Substanzen zu ersetzen . . . . . 157
Negative auf Silbernitrat-Kollodium . . . . . 157
Negative mit Silberbad auf Albumin, Gelatine, Kasein . . . . . 159
Negative auf jodierten Firnissen . . . . . 159
Negative auf Zellulose . . . . . 159
Negative auf Kieselsäure . . . . . 160

**Neunundzwanzigstes Kapitel.**

Die Verziehung der photographischen Kollodiumschichten . . . . . 161

**Dreißigstes Kapitel.**

Die Struktur und Feinheit des Silberkornes bei Kollodiumnegativen — Auflösungsvermögen . . . . . 162

**Einunddreißigstes Kapitel.**

Dunkle positive Kollodiumbilder auf hellem Grunde. Kollodium-Transportbilder. Eburneumbilder usw. 167
Literatur . . . . . 167
Kollodium-Transportbilder . . . . . 167
Diapositive auf Opalglas oder Glimmer. . . . . 168
Eburneumprozeß . . . . . 169
Albaprozeß . . . . . 169

**Zweiunddreißigstes Kapitel.**

Seite
Helle Bilder auf dunklem Grunde. Direkte Positive in der Kamera. Pannotypie. Ferrotypie . . . . . 170
Literatur für direkte Glaspositive und Bilder auf Wachsleinwand (Pannotypie) usw. . . . . 170
Direkte Positive auf Glas . . . . . 170
Direkte Positive auf Wachsleinwand (Pannotypie) usw. . . . . 171
Die Ferrotypie. Literatur für die Ferrotypie . . . . . 172

Zweiter Abschnitt.

## Die Bade-Kollodium-Trockenplatte und die orthochromatische Bade-Kollodiumplatte.

**Dreiunddreißigstes Kapitel.**

Die älteren Bade-Kollodium-Trockenplatten . . . . . 183

**Vierunddreißigstes Kapitel.**

Das orthochromatische nasse Bromsilber-Kollodium-Bade-Verfahren . . . . . 191

Dritter Abschnitt.

## Kollodium-Emulsionen.

**Fünfunddreißigstes Kapitel.**

Ältere Verfahren der photographischen Praxis mit Bromsilber-Kollodium-Trockenplatten. — Geschichte . . . . . 197
Ältere Literatur . . . . . 197
Geschichte des Bromsilber-Kollodiums . . . . . 197

**Sechsunddreißigstes Kapitel.**

Über die Bildung von Kollodium-Emulsionen. — Prüfung auf Silber- oder Bromid-Überschuß . . . . . 204
Über Verhältnisse der Chemikalien bei der Darstellung von Kollodium-Emulsion und über die Probe auf überschüssiges Silbernitrat oder Bromsalz . . . . 205
Über den Einfluß verschiedener Bromsalze auf die Emulsion . . . . . 209

**Siebenunddreißigstes Kapitel.**

Reifen von Bromsilber-Kollodium-Emulsion. — Kombinierte Kollodium- und Gelatine-Emulsion . . . 212

**Achtunddreißigstes Kapitel.**

Wirkung von überschüssigem Silbernitrat oder löslichem Brom- oder Chlorsalz, Bromsilberkollodium — Reifungserscheinungen . . . . . 214
Mischung von Bromsilberkollodium mit überschüssigem Silbernitrat . . . . 214
Warnerke's Kollodiumemulsion mit überschüssigem Silbernitrat. . . . . 217

### Neununddreißigstes Kapitel.

Seite

Herstellung von Bromsilber-Kollodium mit überschüssigem löslichen Bromid- oder Chlorid. — Bromchlor- und Jodbromchlorsilber . . . . . 220
Herstellung der Emulsion mit überschüssigem Silbernitrat und Beseitigung desselben nach beendigtem Reifen . . . . . 220
Herstellung von Bromsilberkollodium mit Silbernitrat-Ammoniak . . . . . 223
Jodsilber im Bromsilberkollodium . . . . . 224

### Vierzigstes Kapitel.

Haltbarkeit verschiedener Kollodium-Emulsionen. — Wirkung verschiedener Zusätze . . . . . 226
Haltbarkeit verschiedener Bromsilber-Emulsionen . . . . . 226
Verschiedene Zusätze zum Bromsilberkollodium . . . . . 226
Zusatz von löslichen Bromiden, Chloriden und Jodiden zur gewaschenen Emulsion . . . . . 227
Störung der Farbensensibilisierung durch die Anwesenheit von löslichem Bromid

### Einundvierzigstes Kapitel.

Trockenplatten mit Bromsilber-Kollodium . . . . . 229
Ältere Verfahren . . . . . 230
Bromsilber-Kollodium und wässerige Gelatine-Lösungen. — Kombinierte Kollodium-Gelatine-Emulsionen . . . . . 231
Kombinierte Kollodium- und Gelatine-Emulsionen . . . . . 232

### Zweiundvierzigstes Kapitel.

Verhalten des Jod-, Brom- und Chlorsilbers im nassen Kollodiumverfahren und in der Kollodiumemulsion gegen das Spektrum . . . . . 233
Bromsilber-Kollodium-Emulsion . . . . . 235
Allgemeine Bemerkungen über die sensibilisierende Wirkung von Farbstoffen und ihr spektrographisches Verhalten . . . . . 238

### Dreiundvierzigstes Kapitel.

Über die Farbensensibilisierung mit Bromsilber- und Bromchlorsilber-Kollodium . . . . . 241
Reinheit der zum Sensibilisieren verwendeten Farbstoffe . . . . . 242
Wirkung verschiedener Farbstoffe als Sensibilisatoren im Kollodium-Verfahren, ihre praktische Verwendung in der Reproduktionstechnik und ihr spektrographisches Verhalten . . . . . 243
Fluoreszein-, Eosin- und verwandte Farbstoffe . . . . . 243
Rotsensibilisatoren in der Übergangszeit von 1888—1903. . . . . 248
Neue Isozyanine, Chinozyanine als besonders wirksame Sensibilisatoren . . . 250
Gelbe und orangegelbe Farbstoffe, die für Grün, aber auch für Blau sensibilisieren 256
Verschiedene Farbensensibilisatoren, die in der Praxis nicht verwendet werden.
Pflanzenfarben, Blutfarbstoffe . . . . . 258

SLUB
Wir führen Wissen.

### Vierundvierzigstes Kapitel.

Seite
Gelbe Farbstoffe zur Dämpfung der Wirkung des Blau bei orthochromatischen Aufnahmen. — Lichthöfe . 264
Ultraviolette Dämpfungsfilter . . . . . 264
Lichthöfe als Entwicklungsphänomen nasser Platten. . . . . 265
Verwendung von gefärbten Emulsionsschichten zur Vermeidung von Lichthöfen . . . . . 265

### Fünfundvierzigstes Kapitel.

Neuere praktische Vorschriften zur Herstellung von Bromsilber- oder Bromchlorsilber-Kollodium . . . 267
Saure Bromsilber-Kollodium-Emulsion für Autotypie, nach A. Jonas . . . . 269
Saure Bromchlor-Kollodium-Emulsion (für Autotypie usw.) nach Eder . . . 272
Ammoniakalische Bromchlorsilber-Kollodium-Emulsion von A. Hübl . . . . 275
Herstellung von Hübls ammoniakalischer Chlorbromsilberemulsion . . . . . 277
Verhalten der Bromchlor-Emulsion gegen Farbstoffe. . . . . 280
Hübls Vereinfachung von Warnerkes Emulsion . . . . . 281
Orthochromatische Bromsilber-Kollodien mit Eosinsilber . . . . . 282
Tetrajod- und Dijodfluoreszein-Silber-Lösung . . . . . 284
Eosin-Emulsion mit Silberbad . . . . . 286

### Sechsundvierzigstes Kapitel.

Empfindlichkeitsmessungen an verschiedenen Arten von Kollodiumplatten und Kollodiumemulsionen 287
Relative Empfindlichkeit verschiedener Negativprozesse gegen weißes Licht . 287
Photometrische Messungen mit farbenempfindlichen Kollodium-Emulsionen . 288

### Siebenundvierzigstes Kapitel.

Das Zurückgehen des latenten Bildes . . . . . 291

### Achtundvierzigstes Kapitel.

Silbergehalt und Verbrauch von Bromsilber-Kollodium-Schichten . . . . . 295

### Neunundvierzigstes Kapitel.

Das praktische Arbeiten mit Kollodiumemulsion für Gemäldereproduktionen und zur Herstellung von Rasternegativen für Autotypie und Dreifarbenphotographie. — Lichtfilter . . . . . 296
Vorpräparation der Glasplatten . . . . . 296
Bestreichen der Platten an den Rändern mit Benzin-Kautschuklösung . . . 296
Überziehen der Glasplatten mit Gelatine oder ähnlichen Schichten . . . . . 296
Übergießen der Platten mit Emulsion . . . . . 297
Abziehbare Emulsionsschichten . . . . . 297
Dunkelkammerlicht. . . . . 297
Wahl der besonderen Art von Kollodiumemulsion für Aufnahmen von Rasternegativen (Autotypie), sowohl für Schwarz-Weiß-Reproduktion als auch für Dreifarbenphotographie. . . . . 298

SLUB
Wir führen Wissen.

Seite

Die Dreifarbenautotypie . . . . . 299
Lichtfilter . . . . . 301
Flüssigkeits-Lichtfilter für Dreifarbenphotographie mit Kollodium-Emulsionen 302
Das Exponieren der Kollodium-Emulsion . . . . . 303
Bestimmung der richtigen relativen Belichtungszeit bei Dreifarbenaufnahmen 303
Die Entwicklung von Autotypie-Negativen auf Bromsilberkollodium . . . . 304
Das Klarätzen der Rasternegative . . . . . 305
Verstärkung der Raster- und Strich-Negative . . . . . 305
Schützende Überzüge der fertigen Emulsions-Negative . . . . . 306
Herstellung von Halbtonnegativen nach Gemälden usw. (ohne Raster) für Heliogravüre, Pigmentdruck und andere Halbton-Verfahren . . . . . 307
Fehlerquellen beim Arbeiten mit farbenempfindlicher Bromsilber-Kollodium-Emulsion . . . . . 309

**Fünfzigstes Kapitel.**

Bromsilberkollodium auf Papier zur Herstellung von Filmnegativen . . . . . 311

**Einundfünfzigstes Kapitel.**

Chlorsilber-Kollodium mit chemischer Entwicklung. 313

Erster Abschnitt.

# Das nasse Kollodiumverfahren.

## ERSTES KAPITEL.

# GESCHICHTE DES PYROXYLINS UND KOLLODIUMS — ANFÄNGE DES PHOTOGRAPHISCHEN KOLLODIUMVERFAHRENS.

Die Schießbaumwolle, das Kollodium und dessen Verwendung in der Photographie wurden in der Mitte des vorigen Jahrhunderts erfunden. Als Vorläufer der Kenntnis der Nitrozellulose ist Braconnot (1833) zu nennen, der aus Stärke und Salpetersäure einen lebhaft brennenden Stoff, das „Xyloidin", hergestellt hatte, während Pelouze (1838) Papier, Baumwollgewebe und Leinenfaser nitrierte und diese Produkte für identisch mit Xyloidin hielt; er erkannte weder Zusammensetzung noch Verwendbarkeit. Als eigentlicher Erfinder der Schießbaumwolle muß der Württemberger Christian Friedrich Schönbein gelten, der als Chemiker an der Universität Basel wirkte.

Schönbein in Basel hatte anfangs 1846 die Schießbaumwolle bei der Untersuchung über das Verhalten eines Gemenges von Schwefelsäure und Salpetersäure gegen organische Körper gefunden[1]). Böttger in Frankfurt a. M. hörte von dem Präparate und kam im August 1846[2]) selbständig auf das gleiche Verfahren zur Darstellung der Schießbaumwolle wie Schönbein. Schönbein und Böttger vereinigten sich, um die praktischen Vorteile des neuen Körpers weiter zu verfolgen.

Otto erfand 1846 nochmals die Schießbaumwolle und machte ihre Darstellungen aus Baumwolle und Salpetersäure bekannt[3]).

---

1) Poggend. Annal. Bd. 70, S. 320. Compt. rend. Bd. 23, S. 678. John, Chem. Schrift. Bd. 4. S. 204.

2) Ibid.

3) Augsburger Allgem. Zeitg. 5. Okt. 1846. Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 40, S. 193. Compt. rend. Bd. 23, S. 807.

Knop in Leipzig[1]) erkannte bald darauf und unabhängig von ihm Karmarsch und Heeren[2]), daß man statt Salpetersäure ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure anwenden solle. Später wurde noch von Millon und Gaudin gezeigt[3]), daß man statt der Salpetersäure selbst ein frisch bereitetes Gemenge von Kali- oder Natronsalpeter mit Schwefelsäure anwenden könne, und man fand, daß nicht nur Baumwolle, auch andere Arten von Zellulose, wie Papier[4]), Leinenfaser, Stroh, Holz[5]), Epidermis von Kaktus[6]) dieselbe Umwandlung erleiden (s. Seite 13 und 26).

Die Löslichkeit gewisser Pyroxylinsorten in Äther-Alkohol wurde zuerst von Baudin im Jahre 1846[7]) entdeckt; da er aber keine praktischen Resultate erzielte, ging die Entdeckung verloren und wurde im Jahre 1847 von Florès Domonte und Menard[8]) und etwa gleichzeitig von Meynard und Bégelow[9]) neu gemacht. Die Lösung heißt Collodion oder Kollodium vom griechischen *κολλαω*, kleben.

Schon Domonte und Menard wiesen auf die Verschiedenheit der chemischen Zusammensetzung des in Äther-Alkohol löslichen und des darin unlöslichen Pyroxylins hin. Dieselbe Unterscheidung machte Gaudin[10]).

In der Photographie hatte Gustav le Gray[11]) zuerst im Juni 1850 eine ätherische Lösung der Kollodiumwolle angewendet und das auf Glas aufgetragene durchsichtige Häutchen als photographischen Bildträger empfohlen. In seiner 1850 erschienenen

---

1) Compt. rend. Bd. 23, S. 808.

2) Handwörterb. Chem. 1854. Bd. 6, S. 724.

3) Compt. rend. Bd. 23, S. 980, 1099. Auszug Journ. f. prakt. Chem. Bd. 40, S. 418. Journ. f. prakt. Chem. Bd. 40. 1847. S. 193.

4) Pelouze, Compt. rend. Bd. 7, S. 713. Journ. f. prakt. Chem. Bd. 16, S. 168.

5) Bley, Compt. rend. Bd. 23. S. 809. Bonjeon, Compt. rend. Bd. 24, S. 190.

6) Payen, Compt. rend. Bd. 23, S. 999; Bd. 24, S. 81.

7) Guibert, „Histoire de nouveaux médicaments“. Phot. Archiv. 1863. Bd. 4, S. 178.

8) Compt. rend. Bd. 23, S. 1087; Bd. 24, S. 87 und 390. Auszug Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 40, S. 421.

9) Gmelin, 4. Aufl. Bd. 7, Abt. 1, S. 625.

10) Compt. rend. Bd. 23, S. 980 und 1099. Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 40, S. 418.

11) Die öfters vorkommende Schreibart „Legray“ ist falsch.

Broschüre „Traité pratique de photographie sur papier et sur verre. Paris“ heißt es im Anhang S. 42: „Ich erfand ein Verfahren mit Kollodium auf Glas mit Fluorwasserstoff-Methyl-Äther, Fluorkalium und Fluornatrium gelöst in 40grädigem Alkohol, gemischt mit Äther mit Kollodium gesättigt; ich mache dann mit essig-salpetersaurem Silber empfindlich und erhalte so in der dunklen Kammer Bilder in 20 Sekunden im Schatten. Ich entwickle das Bild mit einer sehr schwachen Lösung von Eisenvitriol und fixiere mit Hyposulfit. Ich hoffe mit diesem Prozesse eine sehr große Empfindlichkeit zu erreichen. Durch Anwendung von Ammoniak und Bromkalium erhalte ich große Verschiedenheiten im Erfolge.“

Le Grays Formel ist praktisch unausführbar, weil Fluorkalium kein photographisches Bild gibt und Fluorwasserstoff-Äther überhaupt nicht bekannt war. Le Gray hat somit nur auf die Möglichkeit der Verwendung des Kollodiums in der Photographie hingewiesen. Nach seinen Angaben ist aber ein Arbeiten mit Erfolg damit gänzlich ausgeschlossen und hätte das Verfahren nicht gebraucht werden können.

Das Verdienst, das Kollodiumverfahren zuerst öffentlich verständlich gemacht und brauchbare Vorschriften publiziert zu haben, gebührt Fred. Scott Archer († Mai 1857 zu London), welcher das nasse Kollodiumverfahren, wie es im wesentlichen noch heute ausgeübt wird, im März 1851 in „The Chemist“ publizierte, nachdem er schon seit 1849 seine Aufmerksamkeit dem Kollodium zugewendet hatte. Archer wurde mit Le Gray in einen Prioritätsstreit über die Erfindung des Kollodiumsverfahrens verwickelt, welcher sich mehrere Jahre hinauszog. Le Gray suchte in der zweiten Ausgabe seines „Traité“ sein Prioritätsrecht durch den Nachweis zu wahren, daß er schon vor Herrn Archer (avant M. Archer) das Kollodium verwendet habe, aber der Zufall spielte ihm einen neckischen Streich. Statt „avant M. Archer“ las der Setzer: „avant de marcher“, und so erfuhr die Welt mit Staunen, daß Le Gray schon „vor dem Gehen“ sich des Kollodiums bedient habe[1]). Erst 1854 konnte Le Gray diesen Druckfehler berichtigen.

Archer beharrte hartnäckig darauf, daß ihm die Priorität gebühre und suchte seine Ansprüche im „The Liverpool and Man-

---

1) Le Grays Photographie, „Traité nouveau des procédés sur papier et verre“ (ohne Jahrzahl). S. 90. Auch Monckhovens Vollständ. Handb. d. Phot. 1864. Deutsch von De Roth. S. 164.

chester photogr. Journ." 1857, S. 121 zu begründen[1]), wobei er auch von Fanny Archer[2]) unterstützt wurde. Archers Anhänger benannten das Kollodiumverfahren nach dem Vorschlage Bellocs „Archerotypie"[3]). Jedenfalls machten sich Archer sowie später Fry und Bingham um die Einführung dieses Verfahrens in die Praxis verdient.

Auch Bingham wollte sich (trotz der besseren Ansprüche Le Grays und Archers) ebenfalls die Priorität der Entdeckung des Kollodium-Verfahrens zueignen[4]), ohne mit seinen Ansprüchen durchzudringen, obwohl er hinterher angab, er habe schon seit dem Januar 1851 mit Kollodium gearbeitet[4]). Übrigens erwarb sich Bingham durch seine Abhandlung „Über die Anwendung des Kollodiums in der Photographie", worin er mit Nachdruck auf die photographischen Eigenschaften und Vorzüge des Kollodiums hinwies[5]), große Verdienste um die Einführung des Kollodiums in die Photographie. Er wurde im Jahre 1851 von der englischen Regierung beauftragt, die bei der Londoner Weltausstellung prämiierten Industrieartikel aufzunehmen. Hier fertigte er mittelst des Kollodiumverfahrens in kurzer Zeit 2500 Photographien an, was solches Aufsehen hervorrief, daß alle Photographen sich beeilten, das Daguerresche Verfahren bei Seite zu werfen und das neue zu adoptieren[6]).

1854 machte Millet zuerst positive Bilder auf Email mittelst Kollodium, welche er in der französischen Akademie der Wissenschaften zeigte[7]).

---

1) Auch Snellings Phot. Journ. 1857. S. 256. Kreutzer, Jahrber. f. Phot. 1857. S. 506. — Archer hat auch zuerst auf Kollodium-Negativen mit Quecksilberchlorid schöne Effekte erzielt (Horn, Phot. Journ. Bd. 15, S. 36). Ihm gebührt somit die Entdeckung der chemischen Verstärkung der Negative. — Archers erste Arbeiten sind publiziert im „Chemist" (1851), Athenaeum, La Lumière (1851 und 1852), Humphreys Journal (1851 u. ff.) u. A.

2) Revue photogr. 1857. Bd. 2, S. 207. Kreutzer, Jahrber. f. Phot. 1857, S. 506.

3) Belloc, Les quatre branches de la Phot. Paris. 1858. S. 165.

4) Brief Binghams an „La Lumière" im Jahre 1854; Horn, Phot. Journ. 1854. Bd. 1, S. 43.

5) Compt. rend. Mai 1854. Nr. 19. Dingler, Polyt. Journ. Bd. 125, S. 28.

6) Vogel, Die Photographie auf der Londoner Weltausstellung. 1863. S. 32.

7) Cosmos. März 1854. S. 261. Dingler, Bd. 131, S. 467. — Trotzdem erhielten Glover und Bold in Liverpool am 20. Febr. 1857 auf ganz dasselbe Verfahren ein Patent (Dingler. Bd. 147, S. 157).

SLUB
Wir führen Wissen.

Im Jahre 1856 wurden zuerst in Manchester sehr verkleinerte Porträte und Schriften auf Kollodium hergestellt, die erst unter dem Mikroskop sichtbar wurden[1]). Früher noch war die Erzeugung photographischer Vergrößerungen nach mikroskopischen Präparaten bekannt geworden, wobei man sich des Kollodiums bediente.

Anfangs hatte man mit außerordentlich ätherreichem Kollodium gearbeitet. Allmählich brach sich das alkoholreiche Kollodium Bahn, wobei namentlich die Engländer Elliot und Sutton (1858) und die Deutschen Kleffel, Liesegang und Schnauß (1859 bis 1860) an der Spitze standen.

Im Verlaufe der 50er Jahre hatte der Kollodiumprozeß im Negativverfahren eine solche Ausbreitung gewonnen, daß er zu Beginn der 1860er Jahre schon fast allgemein ausgeübt wurde und zwar in Verbindung mit dem Eisenentwickler, welcher den in den 50er Jahren dominierenden Pyrogallol-Entwickler in den Hintergrund gedrängt hatte.

Auch für die Trockenverfahren wurde Kollodium frühzeitig verwendet. Das erste Kollodiumtrockenverfahren mit Präservativ und das erste Trockenverfahren auf rationeller Basis überhaupt war das im Jahre 1855 von Taupenot (Eiweiß-Kollodium-Verfahren) angegebene[2]). Anfangs suchte man die Jodsilberschicht des nassen Verfahrens durch Überziehen mit Honig feucht und empfindlich zu erhalten. Die erste Mitteilung machte Lyte am 17. Juni 1854 in den „Notes and queries“, dann besonders Shadbold, welcher am 6. Juni 1854 in der Londoner photographischen Gesellschaft den Honig als Präservativ empfahl[3]). Das Harz-Trockenverfahren wurde bald darauf am 5. November 1855 von Robiquet und Duboscq in der „Revue photographique“ angezeigt[4]) und 1856 vom Abbé Desprats genau beschrieben[5]). Trotzdem den beiden ersteren die Priorität der Erfindung gebührt, wird doch häufig letzterer als Urheber des Verfahrens genannt, obschon Desprats

---

1) La Lumière. 1856. S. 16. Kreutzer. Jahrber. f. Phot. 1856. S. 188.

2) Compt. rendus. Bd. 41, 384. Dingler, Bd. 138, S. 110. La Lumière 1855. S. 141. Horn, Phot. Journ. Bd. 4, S. 69. The Chemist. 1857. Bd. 3, S. 188.

3) Kreutzer, Jahrber. f. Phot. 1857. S. 507.

4) La Lumière. 1857. S. 29. Kreutzer, Jahrber. f. Phot. 1857. S. 198 und 1856. S. 80. Compt. rend. Bd. 43, S. 1194.

5) Horn, Phot. Journ. 1856. Bd. 5, S. 69; Bd. 11, S. 42. La Lumière. 1856 und Revue phot. 1856.

nur zuerst genau die Vorteile und Verhältnisse des Harzzusatzes beschrieb (s. S. 183).

Norris erkannte 1856 den wichtigen Einfluß der Qualität Pyroxylin auf Trockenplatten; er fand die Rückwirkung der Porosität und Zerreißlichkeit der Kollodiumhaut auf die Empfindlichkeit und Entwicklungsfähigkeit der Trockenplatten[1]), er hob die Empfindlichkeit der mit Gelatine-Überzug konservierten Trockenplatten zuerst hervor. In eine neue Ära trat das Trockenverfahren durch die die von Russel im Jahre 1862 erfundene[2]) alkalische Entwicklung mit Pyrogallol, welche eine bedeutende Abkürzung der Belichtungszeit gegenüber der sauren Entwicklung gestattet.

Die Kollodium-Emulsionen wurden 1861 von Gaudin zuerst beschrieben, wurden aber erst 1865 durch Sayce und Bolton im Negativ-Verfahren brauchbar gemacht; sie erkannten den hohen Wert des Bromsilbers in der Kollodium-Emulsion. Um die weitere Ausbildung des Kollodium-Emulsions-Verfahrens s. S. 197 u. 204.

Während im nassen Negativverfahren, sowie im gewöhnlichen Trocken- als im Bromsilber-Emulsions-Prozeß das Kollodium fast ausschließlich verwendet wurde, konnte es sich im positiven Kopierprozeß nicht recht Eingang verschaffen. Seit Alb. Moitessier im Jahre 1855 seine Kollodiumpositive auf Emailpapier der französischen Akademie der Wissenschaften übergeben hatte[3]), war ein Zeitraum von zehn Jahren verstrichen, während welcher Zeit das Albuminpapier eine unbeschränkte Herrschaft in der Praxis übte. Kollodium auf Papier im Kopierprozeß hatte J. Wothly in Aachen 1864 in die Praxis eingeführt[4]) und Simpson[5]) hatte das Verfahren verbessert. In bedeutenderem Maße wurde dieses Kollodiumpapier verwendet, als es Obernetter 1868 in den Handel brachte[6]). Über diese Verfahren siehe den Band „Auskopierverfahren mit Silbersalzen“[7]).

---

1) S. Pyroxylin für das Trockenverfahren.

2) The British Journal of Phot. 15. Nov. 1862. Phot. Arch. Bd. 3. 1862. S. 248. Horn. Phot. Journ. Bd. 19. S. 51.

3) Vgl. Phot. Korresp. Bd. 2, S. 213.

4) Phot. Korresp. 1864. Bd. 1, S. 24. 54. 141. 178.

5) Phot. Korresp. Bd. 2, S. 247. — Über den praktischen Wert derselben s. Phot. Arch. 1866. Bd. 7, S. 1.

6) Phot. Korresp. 1868. Bd. 5, S. 47.

7) Vgl. Wentzel, Auskopierverfahren mit Silbersalzen. 1927. (Bd. IV von Eders Ausführl. Handb. d. Photogr. Kapitel Zelloidinpapier.)

## ZWEITES KAPITEL.

# ZUSAMMENSETZUNG DER VERSCHIEDENEN ARTEN DER NITROZELLULOSE UND PHOTOGRAPHISCHES VERHALTEN.

Die Kollodiumwolle (Pyroxylin, Schießbaumwolle, Nitrozellulose, Zellulosenitrat) leitet sich von der Zellulose ab, welcher in der einfachsten Form die Formel $C_6H_{10}O_5$ zukommt. Jedoch ist die Zusammensetzung ein Vielfaches dieser Formel, was man durch die Formel $(C_6H_{10}O_5)_x$ ausdrückt.

J. M. Eder zeigte zuerst im Jahre 1879 (Sitzungsberichte der Akademie d. Wissenschaften in Wien, II. Abt., Märzheft), daß man die einfache Grundformel mindestens verdoppeln müsse, wenn man die chemischen Eigenschaften der verschiedenen photographisch verwendeten Arten der Nitrozellulose erklären will. Er schrieb die Formel der Zellulose: $C_{12}H_{20}O_{10}$ und man findet damit für die Erörterung der in der Photographie verwendeten Arten der Nitrozellulose (Kollodiumwolle) sein Auslangen, wenn auch ohne Zweifel in vielen Fällen höhere Molekulargewichte in Betracht kommen.

Die Nitrozellulose mit großen komplexen Molekülen zeigt in ihren Lösungen größere Viskosität. Höhere Temperatur beim Nitrieren oder stärkerer Wassergehalt bewirkt einen Abbau und damit ist Verminderung der Viskosität der Kollodien (bei gleichem Stickstoffgehalt) verbunden. Die Umwandlung der Zellulose in Hydrozellulose oder Oxyzellulose übt auch einen Einfluß auf die Eigenschaften, insbesondere auch auf die Viskosität der Nitroprodukte. — Von großem Einfluß auf die Löslichkeit und Viskosität der verschiedenen Arten der Nitrozellulose ist aber die Stufe der Nitrierung der Zellulose (s. S. 10 und 33).

Diese „Nitrozellulosen“ sind jedoch keine eigentlichen Nitroverbindungen, sondern sie sind als Nitrate oder Salpetersäure-Ester im chemischen Sinne aufzufassen. Demzufolge kann man die entsprechenden Nitrozellulosen auch Zellulosenitrate nennen.

SLUB
Wir führen Wissen.

Die wichtigsten derselben sind nach Eder:

| | Löslichkeit in absolutem Alkohol | Löslichkeit in Ätheralkohol | N % | Konsistenz der Lösung | Beschaffenheit der Kollodiumschichte |
|---|---|---|---|---|---|
| Zellulose als Ausgangsmateriale $C_{12}\ H_{20}\ O_{10}$ | unlöslich | — | — | — | — |
| Zellulosehexanitrat (Hexanitrozellulose) $C_{12}\ H_{14}\ O_4\ (NO_3)_6$ | unlöslich | unlöslich | 14,15 | — | — |
| Zellulosepentanitrat (Pentanitrozellulose) $C_{12}\ H_{15}\ O_5\ (NO_3)_5$ | löslich | unlöslich | 12,76 | sehr dickflüssig | fließt schleimig; Schichte zäh, häufig unegal |
| Zellulosetetranitrat (Tetranitrozellulose) $C_{12}\ H_{16}\ O_6\ (NO_3)_4$ | „ | löslich | 11,11 | gute Konsistenz photographischer Kollodien | gute, gleichartige klare Schichte |
| Zellulosetrinitrat (Trinitrozellulose) $C_{12}\ H_{17}\ O_7\ (NO_3)_3$ | „ | löslich | 9,15 | dünnflüssig | Klare, aber mürbe Schichte |
| Zellulosedinitrat (Dinitrozellulose) $C_{12}\ H_{18}\ O_8\ (NO_3)_2$ | „ | löslich | 6,15 | sehr dünnflüssig | milchig trübe und photograph. unbrauchbare Schichte |

Diese Übersicht ist nicht erschöpfend, aber gewährt dem Photographen eine gute Orientierung. — Die Kollodiumwollen (Pyroxyline) zur Herstellung von Filmen (Kinofilme) entsprechen annähernd (aber nicht ganz identisch) jenen, die in den photographischen Negativ- oder Emulsionsprozessen verwendet werden.

Im allgemeinen muß man festhalten, daß die höchst nitrierte Schießbaumwolle (Hexanitrat) mittels ganz konzentrierten Gemischen von Schwefelsäure und Salpetersäure in der Kälte hergestellt wird; sie kommt wegen ihrer Unlöslichkeit in Ätheralkohol für uns nicht in Betracht.

Die photographischen Kollodiumwollen werden mit mehr oder weniger verdünnten Säuregemischen meistens bei erhöhter Temperatur hergestellt. Je verdünnter das Nitrierungsgemisch, desto geringer wird im allgemeinen die Nitrierung sein. Die gute photographische Kollodiumwolle entspricht annähernd der Tetranitrozellulose (z. B. die Scheringsche Zelloidinwolle). Etwas stärker

konzentrierte Säuren bei niedriger Temperatur geben eine Kollodiumwolle, die sich in Ätheralkohol schwerer auflöst und allzu viskose, schleimige Kollodien gibt, die schlecht über die Glasplatten fließen und keine schön glatten Schichten liefern; diese Sorten nähern sich der Zusammensetzung der Pentanitrozellulose, wie Eder zuerst nachgewiesen hat; sie sind wohl in der Pharmakopoe, nicht aber in der Photographie gut verwendbar.

Steigert man den Wasserzusatz zu dem Säuregemisch weiter und erhöht die Temperatur bei der Nitrierung, so wird die Wolle stark angegriffen und partiell gelöst; sie wird kurzfaserig, nach dem Trocknen mürb und stäubt beim Zerzupfen. Der Hauptbestandteil ist dann Trinitrozellulose (Eder). Die Kollodiumschichten auf Glas erweisen sich bei den photographischen Prozessen als mürbe und leicht zerreißlich; Gemische von Tetra- mit Trinitrat aber zeigen gewisse Vorteile beim Kollodium-Emulsions- und beim Trockenplattenverfahren, denn die feuchte Schicht derartiger Kollodien ist besonders durchlässig für Entwicklerflüssigkeiten. Die Trinitrozellulose zeigt eine geringere Viskosität als die Tetranitrozellulose, gibt aber in ätheralkoholischer Lösung (als photographisches Kollodium) gleichfalls klare Schichten auf Glas. Solche Produkte aber erscheinen nicht am normalen Markte photographischer Kollodien; das noch weniger nitrierte Zellulosedinitrat ist photographisch gänzlich unbrauchbar. Es liefert sehr dünnflüssige Kollodien, welche auf Glas gegossen mit milchigtrüber Schicht trocknen und die sehr mürbe sind (Eder).

Man muß diese verschiedenen Arten der Nitrozellulose kennen, denn sie bilden sich auch aus guten, normalen Kollodien (Tetranitrat) bei verschiedenen photographischen oder chemischen Manipulationen von selbst, wenn auch unerwünscht.

So wird das normale photographische Kollodium (Ätheralkohollösung) durch Einwirkung von Ammoniak, Alkalien, Alkalikarbonaten allmählich denitriert, es verliert an Viskosität [1]) und geht von Tetranitrat in Tri-, dann in Dinitrat über. Die Kollodiumschichten werden mürb und zerreißlich, ja schließlich milchig trübe.

---

[1]) L. E. Brancher nahm für die Eastman-Kodak-Co. ein amerikanisches Patent Nr. 1572266 und 1580795 auf ein Verfahren die Viskosität von Kollodiumwollen herabzusetzen; er tränkt Pyroxylin mit Methylalkohol und läßt eine wässerige alkalische Lösung, wie Natriumkarbonat „enthalten Chlor“ einwirken (Eastman Kodak Monthly Abstracts Bull. 1926, S. 196 u. 376); ähnlich wirkt eine Lösung von Chloraten und Säuren.

Da man manche Bromsilberkollodiumemulsionen mit ammoniakalischer Silberlösung herstellt (s. später), so muß man allzulange Einwirkung des Ammoniaks auf das Kollodium vermeiden, weil die Schicht allzusehr angegriffen und zermürbt werden würde.

Aber auch die Jodsalze der Alkalien oder auch manche andere lösliche Halogensalze wirken nach Wochen oder Monaten allmählich denitrierend auf Kollodium (Negativkollodium), welche entsprechend dem Verluste an dem Salpetersäurerest in der Nitrozellulose dünnflüssiger wird, unter gleichzeitiger Ausscheidung von Jod (Rötung des Kollodiums), womit Sinken der Empfindlichkeit und Mürbewerden der Kollodiumhaut beim Silbern im Negativsilberbad verbunden ist. Der abgespaltene Salpetersäurerest verbindet sich hierbei mit dem Alkalimetall der Jodsalze (Eder).

Wird eine Lösung von Pyroxylin in Aetheralkohol mit Kalilauge oder Ammoniak behandelt, so geht dieselbe aus dem Zustande des Penta- und Tetranitrates allmählich in Trinitrat und schließlich in Dinitrat über, welches keine Salpetersäure mehr abgibt, sondern bei der fortgesetzten Einwirkung von Alkalien gänzlich zersetzt wird, organische Säuren bildet und verharzt.

Diese Reaktion kann in folgender Weise durchgeführt werden:

Das Kollodium wird mit konzentrierter wässeriger Kalilauge geschüttelt; nach kurzer Zeit färbt sich die Flüssigkeit braun und es setzt sich eine dunkle teerartige alkalische Flüssigkeit am Boden ab. Die äther-alkoholische Lösung enthält nichts durch Wasser Fällbares mehr. Die wässerige alkalische Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, durch Essigsäure schwach angesäuert: es scheidet sich ein feinflockiger Niederschlag aus, welchen Eder durch Lösen in Alkoholäther reinigte und in Form eines gelblich-weißen leichten Pulvers erhielt. Es enthielt 7,05% Stickstoff.

Besser ist es, das Kali in alkoholischer Lösung dem Kollodium zuzusetzen, nach etwa 1 Stunde das dünnflüssig gewordene Kollodium mit wenig Wasser zu versetzen und aus dieser wässerigen alkalischen Lösung wie oben durch Essigsäure das Zellulosedinitrat auszuscheiden. Es bildet sich hierbei weniger von den teerigen Nebenprodukten.

Die Analyse der zerriebenen und im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Flocken der gefällten Kollodiumwolle ergab, daß es Zellulosedinitrat ist.

Eder fand, daß festes Kaliumkarbonat oder Natriumkarbonat mit Kollodium geschüttelt, in einigen Tagen salpetersaures Kali und Zellulosedinitrat bildet, welches sich merkwürdigerweise ebenfalls mit dem am Boden der Flasche befindlichen Kalium- oder Natrium-Karbonat verbindet, so daß der Ätheralkohol kein Pyroxylin mehr enthält. Essigsäure fällt aus der wässerigen Pottaschelösung flockiges Zellulosedinitrat von den erwähnten Eigenschaften.

Augenscheinlich existieren Verbindungen von Zellulosedinitrat mit Alkalien, welche in Ätheralkohol unlöslich, in Wasser löslich sind und durch Säuren, unter Fällung von Dinitrat, zersetzt werden (Eder).

Aber nicht nur die Temperatur, Konzentration und Zeitdauer beim Nitrieren sind bestimmend für das Endresultat (Beschaffenheit der Kollodiumschichte, Festigkeit, Viskosität der Lösung), sondern

auch das Ausgangsmaterial. Normal geht man von gebleichter entfetteter Baumwolle aus, die in reinem Zustande als Verbandmaterial Verwendung findet.

Benützt man gereinigten gebleichten Holzzellstoff, der wohlfeiler als reine Baumwolle ist, so kann man recht gute Kollodiumpräparate erhalten, die zum Beispiel Eder als „Photoxylin“ von der Dynamit-Nobel-Aktiengesellschaft in Preßburg während des Krieges nach seiner eigenen Vorschrift erzeugen ließ und das vollkommen die Wolle ersetzte. Es ist jedoch bemerkenswert, daß dieses Material beim Nitrieren sich anders verhält als Baumwolle; es gibt im selben Nitrierungsgemisch dünnere, weniger viskose Kollodien, so daß die Nitrierung bei etwas größerer Konzentration vorgenommen werden muß. Nimmt man vollkommen reine Nesselfaser (von Eder im Kriege 1916 versucht), so entstehen in dem normalen Gemische für Wolle ganz abnorm dick- und zähflüssige Kollodien von größter Viskosität. Leinenfaser gibt dünnflüssige Kollodien; Seidenpapier oder Filtrierpapier verhält sich je nach dem Papierstoff verschieden, liefert aber unter Umständen recht gute photographische Kollodien, die man auch in kleinen Mengen herstellen kann (s. Papyroxyl, S. 26).

Zum Nitrieren können auch Gemische von Schwefelsäure und Kalisalpeter (Kaliumnitrat) verwendet werden, die wohl gute Kollodien im kleinen Laboratoriumsbetriebe geben, aber niemals zur hochnitrierten Schießbaumwolle führen (Eder). Im Großbetrieb arbeitet man stets mit Gemischen von Schwefelsäure und Salpetersäure, die man nach der Umbildung genau chemisch analysiert und durch entsprechende Säurezusätze wieder auf die normale Konzentration bringt, weil das Nitrierungsgemisch sich während der Nitrierung durch chemischen Wasseraustritt aus der Zellulose automatisch verdünnt.

## I. Einfluß der Qualität des Pyroxylins auf die photographische Schicht.

Die Qualität des Pyroxylins ist sowohl bei der Herstellung von bromjodiertem Negativkollodium für das nasse Silberverfahren als beim Emulsions- und gewöhnlichen Trockenprozeß nicht ohne Belang.

Nicht nur übt die Konsistenz (Viskosität) des photographischen Kollodiums einen merklichen Einfluß auf die äußere Beschaffenheit (Zähigkeit, Strukturlosigkeit, Anhaften an der Glasplatte, Porosität)

der Kollodiumhaut, sondern es schwankt auch die Lichtempfindlichkeit der mit verschiedenen Pyroxylinen dargestellten Platte; je nach der Natur des Kollodiumpyroxylins nehmen die photographischen Negative einen verschiedenen Charakter an.

Das Verhalten der verschiedenen Arten von Pyroxylin gegen Äther und Alkohol ist für den Photographen von besonderer Wichtigkeit. Höher nitrierte Kollodiumwolle benötigt einen Ätheralkohol mit viel Äther, das Tetranitrat (wie etwa Scherings Zelloidinwolle) löst sich in gleichen Teilen Äther und Alkohol leicht auf, aber nicht in absolutem Alkohol, während sich niedriger nitrierte Produkte in sehr alkoholreichen Äthergemischen, ja so ziemlich auch in absolutem Alkohol lösen (s. S. 35).

Im allgemeinen nimmt man mit Hardwich [1]) an, daß bei hoher Temperatur hergestelltes Pyroxylin besonders intensive Negative gibt; jedoch trifft dies nicht immer zu, wie Carey Lea [2]) und Eder beobachteten. Da jedoch das erstgenannte zumeist mürbere Schichten gibt, welche den Entwickler leicht durchlassen, so mag diese Ansicht für die Praxis Geltung haben; es hängt aber die Struktur der Schicht nicht nur von der Temperatur, sondern auch von dem Gehalt des Säuregemisches an Schwefelsäure und Wasser ab. Je reicher an Zellulosetrinitrat das Pyroxylin ist, desto mürber und poröser ist die Schicht; Zellulosetetranitrat und Pentanitrat geben lederartige Schichten (s. S. 10. Über Pyroxylingummi s. S. 15.)

## II. Über die dem Pyroxylin anhaftenden Verunreinigungen.

Das Pyroxylin enthält immer Nebenbestandteile, welche mit der Beschaffenheit des Rohmaterials, aus welchem es hergestellt wurde, wechseln.

Aus ganz reiner Baumwolle hergestelltes Pyroxylin enthält 1 bis 6 % hygroskopische Feuchtigkeit, Spuren von adsorbierter Schwefelsäure und Salpetersäure, die bei guten Handelssorten durch Kochen mit verdünnter Sodalösung entfernt sind, und Spuren von Asche etwa 0,1 %. Ferner finden sich organische Nebenbestandteile, welche mehr oder weniger für das photographische Verhalten der Kollodien von Einfluß sind.

Allerdings war es ein Irrtum, als Hunt annahm, daß diese Nebenbestandteile die Ursache der Schnelligkeit des nassen Kollodiumverfahrens seien; denn diese liegt in der Gegenwart der starken Silberlösung. — Dagegen beobachtete zuerst Hardwich [3]) 1859, daß das Kollodium beim Mischen mit Wasser an dieses einen bitteren Stoff abgebe und zwar in verschiedener Menge: er fand in Leinenpyroxylin mehr als in Baumwollpyroxylin und mehr in Pyroxylinen,

---

1) Hardwich, Manual d. phot. Chemie 1859; deutsch 1863.

2) Phot. Archiv 1869, S. 17.

3) Vgl. Eders Abhandlung in den Sitzber. d. Akad. d. Wissensch. Wien 1879.

welche lange Zeit in dem Säuregemisch lagen oder bei hoher Temperatur dargestellt waren. Daß diese Pyroxyline im nassen Negativkollodium auch rasche Veränderungen (Rötung des Jodsalz-Kollodiums) erleiden sowie den Negativen eine größere Intensität und dunklere Färbung erteilen, brachte ihn auf die naheliegende Idee, daß diese Erscheinungen durch Anwesenheit von größeren oder geringeren Quantitäten dieser organischen Nebenbestandteile bedingt seien. Hardwich hielt diese Substanz für Nitroglukose[1]) und er empfahl sogar diese Substanz separat herzustellen und absichtlich dem Negativkollodium zuzusetzen, um dessen Intensität zu steigern.

Die Ansicht Hardwichs wurde von Monckhoven[2]) u. a. akzeptiert und ging (obschon unbewiesen) in viele ältere Lehrbücher über.

Den Zusatz von Nitroglukose zur Bromsilber-Emulsion hat Gough versucht. und sogar empfohlen, bei der Erzeugung von Kollodiumwolle in das Säuregemisch pro 100 g Wolle 3 bis 4 Tropfen von Traubenzucker-Sirup zuzusetzen, wodurch sich der Kollodiumwolle Nitroglukose (oder deren Zersetzungsprodukt) beimengt[3]). De Pitteurs fügte dem Kollodium, womit er Emulsionen darstellt, direkt Nitroglukose zu[4]). Jedoch ist der Nutzen dieses Zusatzes fraglich.

Die gummiartige Nebensubstanz im Pyroxylin, welche auch in das Kollodium übergeht, scheint aber nach Eders Versuchen überhaupt keine Nitroglukose zu sein. Wenn man nämlich Kollodium mit viel Wasser fällt, aufkocht, filtriert, auf ein kleines Volumen eindampft und nochmals filtriert und eindampft, so scheidet sich eine durchscheinende, gelbbraune amorphe Masse von schwach saurer Reaktion und schwach bitterem Geschmack aus, welche nach dem Vorschlage Eders „Pyroxylgummi“ benannt ist.

Die wässerige Lösung des Pyroxylgummis bräunt sich mit Silbernitrat allmählich in der Sonne. Ammoniak löst dasselbe beim Kochen zu einer braunen Flüssigkeit langsam, aber nicht ganz vollständig auf; die ammoniakalische Lösung reduziert aus ammoniakalischer Silberlösung in der Kälte langsam, beim Erhitzen rasch metallisches Silber. In heißer konzentrierter Kalilauge löst es sich rasch und vollständig zu einer gelben Flüssigkeit; aus dieser Lösung fällt Salzsäure eine sehr geringe Menge eines weißen, flockigen Körpers, welcher stickstoffhaltig ist; die saure Lösung enthält Salpetersäure und salpetrige Säure. Das Pyroxylgummi ist in konzentrierter Salpetersäure in der Wärme löslich; ebenso in konzentrierter Schwefelsäure, welche dann mit Eisenvitriol die bekannte Salpetersäure-Reaktion gibt. Mit Fehlingscher Kupferlösung reduziert es Kupferoxydul. Aus Jodkalium wird namentlich beim Erwärmen bald Jod frei gemacht, während Bromkalium sich nicht merklich ändert.

Der Prozentgehalt des Pyroxylins an „Pyroxylgummi“ schwankt je nach der Art der Nitrierung oder der Reinheit der Zellulose.

---

1) Journ. Phot. Soc. of London 1856; Bull. Soc. Franç. 1857; Kreutzers Jahrber. f. Phot. 1856, S. 127. — Später: Hardwichs Manual der Phot. Chemie 1859; deutsch 1863.

2) Phot. Archiv 1862, S. 190.

3) Gough. Brit. Journ. Phot. 1874, S. 328.

4) Phot. Mitt. 1879, Bd. 15, S. 261.

In der Regel enthält nach den Analysen E d e r s das Pyroxylin 1,25 bis 1,83 Prozent Substanzen, welche beim Fällen der alkohol-ätherischen Lösung im Wasser gelöst bleiben. Davon werden nach dem Eindampfen der Lösung 0,91 bis 1,60 Prozent in Wasser unlöslich und Äther-Alkohol zieht aus dem gummösen Rückstand dann 0,21 bis 0,35 Prozent Substanzen aus.

Es ist naheliegend, daß die gummiartigen Verunreinigungen zunehmen, sobald die Zellulose nicht rein war. Enthält z. B. die Wolle absichtlich zugesetzte Gelatine, so erhält man 3,9 Prozent „Pyroxylgummi."

## DRITTES KAPITEL.

# ÜBER DIE LÖSUNGSMITTEL DES PYROXYLINS UND DEREN EINFLUSS AUF DIE EIGENSCHAFTEN DES KOLLODIUMS.

Die Lösungsmittel für das eigentliche Kollodium-Pyroxylin (Kollodiumwolle), welche in der Photographie Anwendung finden können, sind:

1. Alkohol-Äther. Derselbe löst alle Arten von Kollodiumwolle und zwar gute Sorten ohne Rückstand. In reinem Äther ist Kollodiumwolle fast unlöslich. — In absolutem Alkohol (besonders in warmem) lösen sich nur Sorten, welche viel Tri- und Dinitrat enthalten und bei hoher Temperatur und großer Verdünnung dargestellt sind. Solche Kollodien nennt man Alkolèn (s. S. 35). Kollodiumhäute aus solchen Pyroxylinen lösen sich leicht auf, wenn man sie mit starken Weingeist-Firnissen überzieht[1]).

Der zu photographischem Kollodium verwendete Alkoholäther soll möglichst rein sein. Vom Alkohol verlangt man, daß er frei von Fuselöl sei; denn dieses söll im nassen Verfahren allerlei Übelstände, teils durch Schleierbildung, teils durch Silberbad-Verderbnis bewirken. (Jedoch konnte Eder durch direkten Zusatz von 5 % Amylalkohol in das Negativ-Kollodium oder Kollodium-Emulsion keinen Nachteil bemerken.)

Der Äther soll insbesondere frei von Säuren und Peroxyden sein[2]). Der Wassergehalt muß genau bekannt sein.

---

1) Darauf machte schon Hardwich aufmerksam: Alkohol von 0,805 bis 0,808 spez. Gew. greift die Kollodiumhaut nicht mehr an, wohl aber solcher von 0,802 (Kreutzers Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 3. S. 112. Journ. London Soc. Bd. 7, S. 52). Williams empfiehlt zur Lackdarstellung für Kollodiumhaut Weingeist von 0,818 (Kreutzers Zeitschr. 1861. Bd. 3, S. 112. Journ. London Soc. Bd. 7, S. 52); Belitzki sogar von 0,830 spez. Gew. (Vogel, Lehrb. d. Phot. 3. Aufl., S. 289).

2) In lufthaltigen Flaschen aufbewahrt bildet sich Essigsäure und der Äther „ozonisiert“ sich. Darüber s. Seite 34.

Beim längeren Stehen im Lichte, in halbvollen Flaschen, oxydiert sich der Äther unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und rötet dann rasch jodierte Negativkollodien; kann auch im Bromsilberkollodium Schleier verursachen; man reinigt solchen Äther mit Natronlauge; er soll auch kein Aldehyd enthalten. Mit reinem Jodkalium soll sich Aetheralkohol in einigen Tagen nicht gelb färben.[1])

In England kommt „methylisierter Alkohol und Äther" in den Handel; solcher Alkohol usw. ist mit etwas Holzgeist (Methylalkohol) denaturiert. Er wurde oft im Kollodium und in den Emulsionen ohne Nachteil verwendet. Von der Unschädlichkeit des Holzgeistes im Negativkollodium (nasses Verfahren) hatte sich Nicol[2]) durch achtmonatliche Beobachtung überzeugt. Enthält der Holzgeist aber brenzliche Produkte, so kann bei andauerndem Gebrauch das Silberbad leicht verdorben werden. Auch in der Emulsion kann der nicht ganz reine Holzgeist Reduktionen und Schleierbildung verursachen, wahrscheinlich aber nur dann, wenn Silbernitrat im Überschuß vorhanden war. Berkeley[3]) bekämpft im Allgemeinen die z. B. von Hillmann[4]) ausgesprochene Meinung, daß methylisierter Alkohol und Äther irgendwie die Empfindlichkeit beeinträchtigen. Der in Österreich verwendete „denaturierte Alkohol", welcher unangenehm riechende Pyridinbasen enthält, kann zwar zur Herstellung von Negativkollodium gebraucht werden, jedoch wird bei längerem Gebrauche dadurch das Silberbad verdorben; es ist deshalb besser, reinen Alkohol zu diesem Zwecke zu verwenden.

Reiner Methylalkohol, reiner Holzgeist, löst das Pyroxylin leichter als absoluter Alkohol auf. Eine Lösung von 80 g Pyroxylin in 1 Liter Holzgeist wurde von Plessy und Schlumberger als Kollodium verwendet[5]). Dieses Kollodium hat alle Vorzüge und Nachteile des Alkolèn (s. a. S. 17 u. 35) und gibt keine so homogenen transparenten Schichten.

Zellulosehexanitrat (eigentliche Schießbaumwolle) ist in Methylalkohol unlöslich.

Übrigens sind das Pentanitrat und Gemenge desselben mit Tetranitrat (wozu viele Kollodiumwollen gehören), sowie das Tetranitrat in Holzgeist löslich, während selbe in absolutem Alkohol unlöslich sind. Tri- und Dinitrat sind leicht löslich.

Es ist interessant, daß Lösungen von Kollodiumwolle in Holzgeist oder Holzgeist-Äther matte, trübe Kollodiumhäutchen geben, während Holzgeist-Alkohol glasige Schichten gibt, was zuerst Carey Lea[5]) angab.

Das Holzgeistkollodium wird nach dem Fällen mit Wasser zu einer durchscheinenden Masse, die nach dem Trocknen hornartig erscheint (Bardy[6]).

Amylalkohol löst Pyroxylin viel weniger als Alkohol. Selbst das Zellulosetrinitrat und Dinitrat werden beim Kochen sehr wenig gelöst (Wolfram). In Amylalkohol-Äther sind aber auch Penta- und Tetranitrat löslich, allerdings viel langsamer als in Weingeist-Äther; das Kollodiumhäutchen ist nicht sehr fest und silbert sich schwierig.

---

1) Prüfung von Äther s. E. Valenta, Photograph. Chemie. 2. Aufl. 1922. S. 309.

2) Phot. Arch. 1864. Bd. 5, S. 94 aus Brit. Journ.

3) Brit. Journ. 1876. Bd. 23, S. 65.

4) Brit. Journ. Almanac. 1874.

5) Bull. Soc. franç. Bd. 25, S. 210. Phot. Korresp. 1879. Bd. 16, S. 178.

6) Brit. Journ. 1876. Bd. 23, S. 28.

Eisessig löst Zellulosehexanitrat und Pentanitrat nicht auf, selbst nicht in der Siedehitze. Die schwächer nitrierten Kollodiumwollen lösen sich in Eisessig, namentlich in der Wärme[1]). Membranen aus Eisessig-Kollodium lassen sich zur Dialyse (Diffusion) sowie zur Ultrafiltration verwenden.

Hadow hat 1855 zuerst angegeben, daß die mit verdünnten Säuren (d. i. schwächer nitrierten) hergestellten Pyroxyline sich durch ihre Löslichkeit in warmem Eisessig gegenüber den mit konzentrierten Säuren dargestellten unterscheiden. Man hat darauf (besonders Hardwich) Unterscheidungsmerkmale der photographischen Kollodiumwolle basiert.

Auch in Gemengen von Essigsäure und Alkohol löst sich das Kollodiumpyroxylin nur schwer auf. Direkt ist ein derartiges Kollodium nicht photographisch verwendbar. Bardy versuchte aber damit eine Bromsilber-Emulsion zu erzeugen, die er mit Wasser fällte und dann in Alkoholäther löste, und er gibt an, auf diese Weise empfindlichere Schichten erhalten zu haben als mit einem gewöhnlichen Ätheralkohol-Kollodium [2]).

Bei gewissen Bromsilberkollodien (Jonas) benutzt man Kollodien aus Äther, Alkohol und Eisessig, die man mit Wasser fällt, (s. u.).

Essigäther löst das Zellulosehexanitrat schwer (Eder).

Zellulosepenta- bis Dinitrat sind in Essigäther leicht löslich. Beim Verdunsten der Lösung bleibt eine milchige, pulverige Schicht, welche nach dem Lackieren durchsichtig wird. Ebenso verhalten sich Essigäther und Äther; dagegen geben Essigäther und Alkohol eine durchsichtige Schicht.

Im photographischen Negativverfahren sind Essigäther-Kollodien unbrauchbar.

Azeton bringt das Zellulosehexanitrat zum starken Aufquellen (Eder); es bildet sich eine durchsichtige Gallerte, welche bei einem genügendem Überschuß von Azeton allmählig in eine Lösung übergeht.

Pentanitrat bis Dinitrat werden von Azeton leichter gelöst. Azetonkollodium gibt eine milchig-trübe Kollodiumhaut; Azeton-Äther ebenfalls. Azeton-Alkohol gibt dagegen eine durchsichtige Schicht.

Azetonkollodium scheidet beim Fällen mit Wasser sofort weißes, flockiges, voluminöses Pyroxylin aus (Bardy).

Azetonkollodium und Azetonalkohol-Kollodium wurden von Bardy ebenfalls (wie Essigsäure s. o.) zur Herstellung einer Bromsilber-Emulsion versucht; beide sollen unempfindlicher als die Emulsion aus Essigsäure-Alkohol, aber empfindlicher als die aus gewöhnlichem Kollodium sein.

Amylazetat löst sowohl Zellulosepenta- als Tetranitrat. Lösungen von Kollodiumwolle in Amylazetat geben langsam, klar und strukturlos eintrocknende Firnisse; diese, sowie Lösungen von Pyroxylin in Amylazetat gemischt mit Azeton geben gleichfalls gute Firnisse, welche als „Zaponlack“ oder „Krystall-Firnis“ usw. in den Handel gebracht und zum Firnissen von Gelatinenegativen empfohlen wurden; sie sind jedoch wegen des intensiven Geruches

---

1) S. Eder's Abhandlung, Wiener Akademie d. Wissensch. Märzheft. 1879. Ebenso Wolfram, Dingler. Polytechn. Journ. Bd. 230, S. 45.

2) Er nahm 200 Alkohol, 300 Eisessig, 15 Pyroxylin, 10 Bromammoniumkadmium; auf 100 ccm Kollodium kamen 3,1 g Silbernitrat (Phot. Korresp. 1879. Bd. 16, S. 179).

des Amylazetates wenig beliebt (vergl. Valentas Untersuchungen der Lacke in Eders Jahrbuch f. Phot. für 1894. S. 107; ferner a. a. O. S. 439).

In Chloroform, Benzol, Terpentinöl ist jede Art von Pyroxylin unlöslich. Vermischt man Aetheralkohol-Kollodium mit diesen Flüssigkeiten, so wird das Kollodium anfangs dickflüssig, dann fällt gallertartiges Pyroxylin. In Äther, der $^1/_4$ Chloroform enthält, ist Pyroxylin unlöslich.

Buttersäure-Aethyläther trübt das Ätheralkohol-Kollodium milchig, ohne es schleimig zu machen.

Das aus Glykol hergestellte ziemlich indifferente Dioxan ist ein Lösungsmittel für Azetylzellulose und alle Äther oder Ester der Zellulose, für Kautschuk, Harze, Wachs und mehrere Mineralsalze. Es hat die Formel

$$O = (CH_2 - CH_2)_2 = O$$

und ist mit Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitten mischbar (Engl. Patent der Aktienges. f. Anilinfabrikation in Berlin Nr. 245098 vom 15. Dez. 1925. — Science et Ind. Phot. 1926, S. 212).

Im selben Sinne lassen sich auch die Glykol- bezw. Polyglykolmonoalkyläther a's Lösungsmittel verwenden. (Chem.-Zeitg. 1926. H. 101, S. 818.)

## VIERTES KAPITEL.

# DARSTELLUNG DES PYROXYLINS.

Die Darstellung von Kollodiumwolle erfolgt selten im Kleinbetriebe, sondern geschieht in großem Maßstabe in Fabriken. In der Tat ist die Selbstbereitung von Kollodiumwolle für den Ungeübten eine schwierige, ja gefährliche Sache und der Photograph tut besser, fertiges Pyroxylin oder Kollodium zu kaufen.

Im Nachfolgenden soll die Darstellungsweise photographisch brauchbaren Pyroxylins beschrieben werden und zwar auf Grund der Erfahrungen des Verfassers, welcher eingehende Versuche hierüber angestellt und beschrieben hat[1]).

### I. Kollodiumwolle mit Salpetersäure und Schwefelsäure.

Bei der Fabrikation der Kollodiumwolle in größerem Maßstabe wird meistens Salpetersäure gemischt mit Schwefelsäure, von genau bekannten spez. Gewichten, benutzt und zwar bei Temperaturen von zirka 50 bis 60° C.

Die besten photographischen Kollodiumwollen werden mit einem Überschuß von Schwefelsäure hergestellt; man soll unter einer Menge von gleichen Teilen Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,845 und Salpetersäure vom spez. Gew. 1,40 (Temp. 50° C) nicht herabgehen.

#### A. Nitrierungsgemische mit Salpetersäure und überschüssiger Schwefelsäure.

Eine bewährte Vorschrift hierfür gab Hardwich in seinem „Manual der photogr. Chemie“ 1863, S. 272. Sie besteht in folgender Zusammensetzung der Mischsäure: 67,80 % $H_2SO_4$, 17,75 % $HNO_3$, 19,45 % $H_2O$.

---

1) S. Eder, Sitzungsberichte d. Akad. d. Wissensch. in Wien. 1879. II. Abt. Märzheft. — Eder, Phot. Korresp. 1887. S. 108 u. 240, worin die photographische Literatur ausführlich berücksichtigt ist. — Ferner ist hierüber in der 1. u. 2. Auflage dieses Werkes (mit bezug auf die Geschichte dieses Verfahrens) referiert.

Hardwich mischt:

Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,841 bei 15° C (= 66° Baumé) 500 ccm,
Salpetersäure vom spez. Gew. 1,457 bei 15° C . . . . . 170 „
Wasser . . . . . 140 „

Man gieße zuerst das Wasser in das Gefäß, sodann die Salpetersäure und zuletzt die Schwefelsäure, mische alles gut durch Umrühren und beobachte die Temperatur. Wenn das Thermometer bis 74 oder 77° C steigt, so muß man die Säure abkühlen lassen, bis sie genau auf 66° C steht. Dann tauche man entfettete Baumwolle, wie man sie auch zu chirurgischen Zwecken benutzt, in ausgezupften Flocken von je 2 g ein, und zwar zehn solcher Portionen, also zusammen 20 g. Diese Operation mit dem Andrücken an die Wände des Gefäßes wird ungefähr 1½ Minute in Anspruch nehmen, worauf das Gefäß zugedeckt und neun Minuten stehen gelassen wird. Der Vorgang ist schon nach fünf Minuten beendigt, aber die weiteren fünf Minuten erzeugen, obgleich sie eine größere Auflösung und daher Gewichtsverlust des Pyroxylins um 15 % bewirken, ein Kollodium, welches nicht so leicht Strukturstreifen gibt, nicht so rasch trocknet und den Entwickler nicht abstößt. Endlich nehme man das ganze Pyroxylin mit den Glasspateln heraus, drücke es, behufs der Entfernung der Säuren, möglichst stark in einer Porzellanschale aus und werfe alles zusammen in eine große Menge Wasser und rührt heftig um.

Eine geschickte Person wird bei dem Herausnehmen der Baumwolle aus der Säure beurteilen können, ob der richtige Punkt getroffen wurde. Wenn beim Herausnehmen der ganzen Menge auf einmal, vermittelst der Glasstäbe, das Pyroxylin von geringer Menge und mürbe ist, so daß kleine Stücke sich ablösen und in der Säure zurückbleiben, so war die Temperatur zu hoch oder die Säuren waren zu schwach, und beim Wiederholen der Operation muß die Menge Wasser in der oben angegebenen Menge Säure um ca. 10—20 ccm oder mehr vermindert werden. Ist andrerseits die Menge des Pyroxylins bedeutend, hält es gut zusammen und zeigt kein Bestreben zum Zerreißen, so ist entweder die Temperatur um einige Grade gefallen und dann wird man mit Vorteil einige ccm Wasser mehr hinzufügen.

Während das Pyroxylin ausgewaschen wird, ist die Beurteilung seiner Qualität noch leichter; denn wenn die zehn besonderen Teile, in denen die Baumwolle ursprünglich abgewogen wurde, getrennt und gezählt werden können, so waren die Säuren vermutlich zu

stark. Ist der Beginn einer Lösung ersichtlich, d. h. sieht man hie und da etwas Baumwolle fast unverändert, den Rest aber gleichsam gebrochen und leicht zwischen den Fingern zerreißbar, so ist die Operation wahrscheinlich erfolgreich; wenn aber alles durcheinander gemischt ist und nur noch Fragmente der zehn Portionen entdeckt werden können, so waren die Säuren zu schwach, wenn nicht die Temperatur gesunken war.

Um das Pyroxylin vollkommen auszuwaschen, sind 24 Stunden erforderlich, selbst in langsam fließendem Wasser, welches einen Teil Kreide enthält; dieser kohlensaure Kalk neutralisiert die Säure, es bilden sich Blasen von Kohlensäuregas, welche die Baumwolle an die Oberfläche des Wassers bringen und schwimmend erhalten.

Nach vollkommenem Auswaschen wird das Pyroxylin in der Hand ausgedrückt und zum Trocknen auf ein Tuch ausgebreitet. Das beste Mittel, es aufzubewahren, ist in zugeschnürtem Papier.

Warnerke[1]) empfiehlt für Emulsionen das Pyroxylin in folgender Weise herzustellen:

| | | |
|---|---|---|
| Salpetersäure, spez. Gew. | 1,420 | = 180 ccm |
| Schwefelsäure . . . . . | 1,840 | = 540 „ |
| Wasser . . . . . | | 60 „ |

wobei eine Mischsäure folgender Zusammensetzung resultiert:

$HNO_3$: 13,60 %, $H_2SO_4$: 72,50 %, $H_2O$: 13,90 %.

In diese Säure taucht man 30 Gramm trockene Baumwolle.

Zu der Salpetersäure setzt man zunächst das Wasser und dann die Schwefelsäure, und wenn die Temperatur dieser Mischung bis auf 60—65° C gestiegen ist, taucht man die Baumwolle, die sehr trocken sein muß, in einzelnen Portionen nach und nach ein. Wenn man sie mit dem Spatel oder Glasstabe berührt, so muß sie sich hart anfühlen; mit zu schwachen Säuren wird sie weich wie Butter. Man setzt dann die Menge des Wassers auf 50 ccm oder weniger herab.

Je mehr Schwefelsäure man nimmt, um so schneller wird das Kollodium erstarren; bei einem Überschuß von Salpetersäure dagegen erstarrt es schwerer, weil es dann durchdringlicher ist. Wenn die Temperatur niedriger als oben angegeben ist, so ist das Pyroxylin weniger löslich; ist sie zu hoch, so tritt leicht eine Zersetzung der Baumwolle ein.

---

1) Phot. Archiv. 1878. S. 37. Phot. Mitt. Bd. 14, S. 301.

Nachdem die Baumwolle 10 Minuten lang in der Säuremischung gewesen ist, wäscht man sie mit viel Wasser sehr gut aus und trocknet sie dann an der Luft. Wenn man Zeit genug hat, so tut man gut, das Waschen einen oder zwei Tage lang fortzusetzen.

### B. Nitrierungsgemische mit gleichen Teilen Salpetersäure und Schwefelsäure.

Eine gute Vorschrift, die allerdings speziell zum Nitrieren von Seidenpapier bestimmt ist, gab Zettnow (Phot. Korresp. 1871. S. 245).

Zettnow mischt 150 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,40 mit 150 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,845. Temperatur 50° C. In diese Mischung taucht man 18 g Seidenpapier, in Streifen zerschnitten, und läßt ½ Stunde darin; dann wäscht man gut aus.

Diese Methode gibt auch mit Baumwolle gut lösliche Kollodiumwollen, die aber mehr viskos sind und nicht so glatt über Glas fließen, als die mit Seidenpapier (s. S. 26).

## II. Kollodiumwolle mit Kalisalpeter und Schwefelsäure.

Während im großen Maßstabe heute die Nitrierung der Kollodiumwolle mit Gemischen von Salpetersäure und Schwefelsäure erfolgt, ist für Laboratoriumsarbeiten mit kleineren Mengen das Nitrieren mit Kaliumnitrat (Salpeter) bequemer. Im Jahre 1846 zeigten zuerst Millon und Gaudin (Comptes rendus, Bd. 23), daß man zum Nitrieren frisch bereitete Gemenge von Kalium- oder Natriumnitrat mit Schwefelsäure verwenden könne. Hierüber liegen viele Publikationen vor von Mann, Martin, Le Gray, Godard, Belitzki, Schnauß u. a.; diese Arbeiten haben wohl nur historisches Interesse und wurden von Eder in „Phot. Kor.“ 1887 und in den beiden vorhergehenden Auflagen dieses Werkes genau registriert.

Das Verhältnis von Salpeter zur Schwefelsäure kann von 1 : 1 bis 1 : 2 variiert werden, ebenso der Wassergehalt. Die eingehendsten Untersuchungen veröffentlichte Eder (a. a. O.) und eine von ihm empfohlene Vorschrift lautet:

| | |
|---|---|
| Konzentrierte reine Schwefelsäure von 66° Baumé . . . . | 100 ccm, |
| Kali-Salpeter (trocken) . . . . . | 60 g, |
| Wasser . . . . . | 6 ccm. |

Man gießt zuerst den gepulverten Salpeter und das Wasser in eine geräumige Porzellanschale, gießt dann die Schwefelsäure darüber,

rührt mit einem dicken Glasstab rasch um, wobei die Temperatur auf 60° C steigt. Dies ist die richtige Nitrierungstemperatur und müßte eventuell (falls sie zu niedrig wäre) darauf gebracht werden. Dann trägt man 3 g Baumwolle (etwas zerzupft) mit zwei Glasstäben ein, taucht die Wolle unter, mischt und knetet die Wolle. Nach 10 Minuten ist die Nitrierung zu Ende; man hebt die Wolle heraus, wirft sie in ein großes Gefäß mit viel Wasser, knetet durch, erneuert das Waschwasser mehrmals und wäscht in fließendem Wasser 24 Stunden lang und läßt auf Fließpapier an freier Luft trocknen.

Diese Kollodiumwolle ist rasch und völlig in Ätheralkohol löslich und gibt mäßig viskose Kollodien; wünscht man ein mehr kurzfaseriges Pyroxylin oder dünner flüssiges Kollodium, so kann man die Menge des Wassers in obiger Vorschrift auf 12 ccm erhöhen.

Will man größere Mengen Kollodiumwolle herstellen, so kann man die oben angegebenen Quantitäten des Kalisalpeters und der Schwefelsäure fünfmal oder zehnmal größer nehmen; aber im größeren Maßstabe vermehrt sich die Tendenz der Wolle, im Nitrierungsgemisch sich mehr oder weniger aufzulösen, die Kollodiumwolle wird mürber, und das Kollodium dünnflüssiger, weshalb man in diesem Falle den Wassergehalt relativ kleiner nimmt, z. B. 500 ccm Schwefelsäure von 66° Baumé, 300 g trockenen Salpeter, aber nur 10, vielleicht 15 ccm Wasser und 15 g Baumwolle, Temp. 60° C. Man trägt die Baumwolle in Flocken von etwa 5 g möglichst rasch ein.

Beim Eintauchen einer jeden neuen Partie von Wolle muß man bestrebt sein, die Wolle gleich mit möglichst viel Säure zusammenzubringen; für den Moment des Eintauchens wird deshalb die bereits eingetauchte Wolle mit Hilfe der Glasstäbe bei Seite geschoben und in den frei gewordenen Raum die neue Partie eingetaucht. Man beeile sich, das Eintragen der Wolle in die Säure möglichst rasch zu vollenden, damit die Kollodiumwolle gleichmäßig nitriert wird.

Ist einmal die Baumwolle glücklich eingetragen, so bearbeitet man sie noch so lange mit den Glasstäben unter häufigem Wenden, Drehen und Kneten, bis die anfangs auftretende, schwach gelbliche Färbung der Baumwollfasern im Innern der Wollbauschen in der ganzen Masse verschwunden oder gleichmäßig verteilt ist. Man achte sorgsam, daß einzelne Partien von Wolle nicht längere Zeit aus der Säure hervorragen, weil dieselben leicht zerstört werden und die Zersetzung der ganzen Masse unter Entstehung roter Dämpfe veranlassen können.

Nach z e h n M i n u t e n (gerechnet nach dem Eintauchen der Wolle in das Gemisch) ist die Nitrierung beendigt. Diese Zeitdauer kann jedoch schwanken je nach der Verdünnung und Temperatur der Säuren, sowie nach der Quantität der eingetragenen Baumwolle. In konzentrierteren Gemischen kann das Nitrieren stets

etwas länger dauern. Auch in dem vorgeschriebenen Gemische hat Eder mit Vorteil oft 15 Minuten lang die Wolle nitriert.

Nach fünf Minuten ist die Wolle schon in Pyroxylin übergeführt; sie würde sich in Akoholäther lösen, aber ein dickflüssigeres Kollodium geben, das weniger gut am Glase haftet. Die Faser wird nach zehn Minuten geschmeidiger, was man beim Umrühren mit den Glasstäbchen ganz gut merkt. Die richtig nitrierte Wolle läßt sich mit den Glasstäben noch ziemlich schwer zerreißen, sie darf jedoch nicht zu mürb oder kurzfaserig werden; wird sie so mürbe, daß sie beim Herausheben mit den Glasstäben zerfällt, so waren die Säuren zu verdünnt und man muß die Operation sofort unterbrechen. Ist dagegen die Baumwolle scheinbar ganz unverändert, jeder eingetragene Bauschen scheinbar intakt und fest, die Faser nicht geschmeidig, so muß man die Einwirkung der Säuren noch um einige Minuten (bis 15 Minuten) verlängern oder bei einem zweiten Versuche mehr Wasser (z. B. 40 bis 50 ccm) zusetzen.

### III. Herstellung von Kollodiumpapier oder Papyroxyl.

Man kann statt flockiger Baumwolle auch reines Filtrierpapier oder Seidenpapier als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Kollodium benutzen (s. S. 24).

Schon Pelouze hatte 1838 beobachtet, daß Papier und Baumwollgewebe durch Behandeln mit Salpetersäure leichter brennbar und explosiver werden. Für photographische Zwecke erzeugten es zuerst Crookes (1854), Lyte (im selben Jahre), Elliot und Sutton (1858), Liesegang (Phot. Archiv 1866, S. 281) und Zettnow (1871). Über Zettnows Verfahren haben wir bereits auf S. 24 berichtet.

Man nannte solche Kollodiumpapiere auch „Papyroxyl“; sie kommen derzeit nicht mehr in den Handel, weil die gereinigte Baumwolle mehr Sicherheit der Reinheit bietet und leichter beim Nitrieren zu handhaben ist; für den kleinen Laboratoriumsbetrieb aber ist Seidenpapier oder Filtrierpapier in Kombination mit Zettnows Verfahren empfehlenswert.

Hierher gehören die Verfahren des Nitrierens von gereinigtem Zellstoff aus Holzfasern (s. IV).

### IV. Herstellung von Nitro-Zellstoff oder Photoxylin für photographische, pharmazeutische Zwecke und für Zaponlack (Tauchlack für Metallwaren), auch für Folien (Filme) geeignet.

Der Ausgangspunkt ist gut gereinigte, gebleichte Sulfitzellulose oder ein ähnliches, von Holzinkrusten gut gereinigter Zellstoff aus Holz.

Dieser Zellstoff ist am besten in der Form von dünnen Flocken

zu haben, gewonnen aus dem seidenpapierähnlichen Ersatz der pharmazeutischen Baumwolle, gut gebleicht mit Chlorkalk.

Dieses Rohprodukt wird nitriert und zwar für obige Zwecke bei hohen Temperaturen von 50—60° C mit einem genau erprobten Gemisch von Schwefelsäure, Salpetersäure und Wasser. Beim Nitrieren kommt auf 1 Gewichtsteil Sulfitzellulose die 55fache Gewichtsmenge der Nitriermischsäure.

A. Normal-Vorschrift von Eder. Die Mischsäure besteht normal aus:

54 Gewichtsprozenten Schwefelsäure ($H_2SO_4$),
28 „ „ Salpetersäure ($HNO_3$)
18 „ „ Wasser,

wobei man den Salpetersäuregehalt am besten mit dem Nitrometer im Nitriergemisch analytisch feststellt.

Nitrierungstemperatur bis etwa 60° C, Zeitdauer: 10 Minuten. Die Temperatur steige nicht über 65° C, weil sonst Zerfall der Zellulose eintritt. Dieses Produkt liefert ein sehr gut lösliches Pyroxylin mit Kollodien von relativer guter Dünnflüssigkeit. (Vorzügliches photographisches Kollodium für Reproduktionsphotographen.)

B) Etwas dickflüssigere Kollodien erhält man mit einer Mischsäure von

65,3 Gewichtsprozenten $H_2SO_4$,
18,2 „ „ $HNO_3$,
16,5 „ „ Wasser,

Temperatur 60° C während höchstens 45 Minuten (bei 55° C entstehen dickflüssigere, aber gleichfalls gute Kollodien).

Die Art der Sulfitzellulose, ihre chemische Bearbeitung und mechanische Verkleinerungsform ist von Einfluß auf die Viskosität der Kollodien, ebenso die Art des Holzes, aus dem die Zellulose gewonnen wird. Deshalb ist stets ein orientierender Versuch zu machen.

Die Nitrozellulose wird 24 Stunden in Wasser gewaschen, gedämpft, um die Säure besser zu verdrängen, nochmals gewaschen, dann etwa eine Stunde lang mit 2%iger Pottaschelösung gekocht zur Zerstörung labiler Säureester, mit Wasser gewaschen, dann in eine kalte, filtrierte Lösung von 5 Teilen Chlorkalk in 100 Teilen Wasser behufs Bleichung gelegt (10 Minuten bis mehrere Stunden), dann in verdünnte Salzsäure (etwa 1:1000) gebracht; nach einiger Zeit ist die Bleichung vollkommen. Darauf wird bestens

gewaschen, in äußerst verdünnter Natriumsulfitlösung von etwa vorhandenem Chlor befreit und dann bestens viele Stunden gewaschen. (Diese Bleichung kann auch bei Kollodiumwolle angewendet werden.)

Die Nitrozellulose wird nach dem guten Trocknen an der Luft (eventuell bei gelinder Wärme mit aller Vorsicht!) zu 2 Gramm in 50 ccm reinem Äther (spez. Gew. 0,720—0,725) und höchstens 50 ccm rektifiziertem (96 %) oder absolutem Alkohol gelöst. (Phot. Kollodium kann auch 4%ig bis 6%ig gelöst werden.)

Die klare Lösung ist fast farblos. Ein etwas gelber Farbton wird durch Zusatz von Spuren von Methylviolett farblos gemacht.

Der Stickstoffgehalt dieser Photoxyline ist 12,0—12,2 %.

Die auf diese Weise hergestellten 2%igen Kollodien d. s. 2 g Pyroxylin in 50 ccm Alkohol und 50 ccm Äther haben im Viskosimeter mit Fallkugel eine Viskosität von ungefähr 1,13 bis 1,3; 4%ige Kollodien geben die Viskosität von ungefähr 2,6—3,3, gemessen mit der Fallgeschwindigkeit einer Glas- oder Aluminiumkugel in einer langen Glasröhre, verglichen mit der Fallgeschwindigkeit der Kugel in reinem Wasser.

Die Photoxyline lösen sich leicht, rasch und vollständig in Ätheralkohol und es resultieren Kollodien von vorzüglicher Qualität sowohl für photographische Zwecke als für Lack; auch geben sie klare Filme.

### V. Gefahren beim Nitrieren der Baumwolle.

Enthält das Nitrierungsgemisch zu viel Wasser oder zu wenig Schwefelsäure oder zu viel Wolle, die nicht gut geknetet und untergetaucht wird, oder ist die Temperatur zu hoch oder die Einwirkungsdauer zu lang, so tritt störende Zersetzung ein; die Masse stößt rötliche Dämpfe (Stickstoffdioxyd) aus.

Sobald die Masse anfängt, rötliche Gasblasen zu entwickeln, knete man dieselbe tüchtig durch; oft wird dann die begonnene Zersetzung sistiert. Ist die Säure aber zu wasserhaltig oder zu heiß, so erfolgt allmählich stärker werdende Entwicklung gelbroter Dämpfe und die Wolle löst sich auf. Man bringe dann die Wolle schleunig in viel Wasser und beendige die Nitrierung; dieses Stadium ist wegen eventuellen massenhaften Auftretens von Untersalpetersäure gefährlich; eine Explosion hierbei hat der Verfasser niemals beobachtet.

## VI. Ausbeute an Kollodiumwolle beim Nitrieren.

Die bei den beschriebenen Methoden erhaltene Ausbeute an Kollodiumwolle beträgt in der Regel für je 10 g Baumwolle ca. 12 g Kollodiumwolle, da die Baumwolle bei den hohen Temperaturen ziemlich stark angegriffen wird. Ist die Faser beim Nitrieren bei niedriger Temperatur und in konzentrierteren Säuren sehr zäh und intakt geblieben, so ist eine beträchtliche Gewichtszunahme der Wolle zu bemerken, indem die Faser die Elemente der Salpetersäure aufgenommen hat, ohne durch partielle Auflösung einen Verlust zu erleiden (z. B. können in diesem Falle 40 g Baumwolle 70—80 g Kollodiumwolle geben). Wird die Wolle beim Nitrieren stark angegriffen (kurzfaserig), so tritt dagegen ein Gewichtsverlust von 5—15 % ein.

## VII. Gefällte Kollodiumwolle.

Es ist noch „gefällte Kollodiumwolle“ (Pyroxylin) zu erwähnen. Wenn man Kollodium mit viel Wasser versetzt, so scheidet sich das Pyroxylin als eine weiße, flockige Masse ab, ohne seine anderen Eigenschaften zu verändern[1]). Homolatsch[2]) und nach ihm viele andere empfahlen das Pyroxylin auf diese Weise für photographische Zwecke zu reinigen, aber dies fand keinen Eingang in die Praxis. — Dagegen ist die Fällung von Bromsilberkollodiumemulsion durch Wasser eine wichtige Operation zur Eliminierung fremder löslicher Salze (s. S. 270); bei der Fällung des Kollodiums wird das Bromsilber eingeschlossen und festgehalten.

Durch Fällung von jodiertem Negativkollodium mit Wasser läßt sich ein ähnliches Produkt erhalten, wobei die löslichen Salze ausgewaschen werden; man hat diesen Weg eingeschlagen, um aus zu altem Negativkollodium das Pyroxylin zu gewinnen[3]), was aber sehr minderwertige Produkte ergibt.

---

1) Schon von Domonte u. Ménard 1847 angegeben (Compt. rend. Bd. 23, S. 1087 u. Bd. 24, S. 87 u. 390.

2) Homolatsch nannte das Produkt „amorphes Kollod.“ (Phot. Arch. Bd. 3. S. 99; Kreutzers Z. f. Phot. 1862. Bd. 5. S. 108).

3) Monckhoven (Horns Phot. Journ. 1858. Bd. 10. S. 26). — Krüger (Phot. Mitt. 1872 Bd. 8. S. 313).

## FÜNFTES KAPITEL.

# REINIGUNG, BLEICHEN UND AUFBEWAHREN VON KOLLODIUMWOLLE. — ZELLOIDINWOLLE UND ZELLOIDIN.

Die Reinigung des Pyroxylins durch gutes Waschen, Auskochen mit Pottasche- oder Sodalösung, das Bleichen der Kollodiumwolle mit Chlorkalk wurde bereits auf S. 27 beschrieben. Übrigens bleicht gelbliche Kollodiumwolle unter Wasser am Lichte von selbst aus.

Eine Art gereinigter Kollodiumwolle bringt die Scheringsche Fabrik chemischer Produkte in Berlin als „Zelloidinwolle“ in den Handel. Das Pyroxylin wird nämlich mit verdünnter schwefeliger Säure und dann mit Wasser gewaschen [1]). Nicht zu verwechseln damit ist das „Zelloidin“, welches eine kompakte Gallerte bildet und durch Aufquellen von Kollodiumpyroxylin in Ätheralkohol und Pressen dargestellt zu sein scheint. Es ist nicht explosiv und deshalb ohne Anstand transportabel [2]). Das daraus hergestellte Zelloidin-Kollodium ist sehr beliebt und empfehlenswert. (Bárard nahm 1857 ein englisches Patent durch Verdampfen des Alkoholäthers des Kollodiums gefahrlose feste Stücke von Pyroxylin herzustellen. Eder.)

Die Kollodiumwolle oder alle ähnlichen Produkte werden für längere Zeit am besten unter Wasser aufbewahrt; in feuchtem Zustande (mit etwa 25 % Wassergehalt) kann man sie auch gefahrlos transportieren.

Vor dem Gebrauche trocknet man an freier Luft auf Fließpapier während einiger Tage [3]) (abseits vom Ofen oder Flammen!) und kann dann das Pyroxylin in Papier eingewickelt frei liegend wochenlang lagern lassen. In verschlossenen Gläsern wird schlecht gewaschenes Pyroxylin im Laufe der Monate oder Jahre allmählich zersetzt, riecht sauer, später werden gelbrote Dämpfe von Stickstoffdioxyd sichtbar und noch später entsteht eine gummöse Masse. Sobald man den Säuregeruch verspürt, ist Selbstentzündung zu befürchten und Explosionsgefahr vorhanden.

Durch Einlegen des Pyroxylins in destilliertes Wasser in verschlossenen Gläsern wird dem vorgebeugt.

---

1) Dinglers Polytechn. Journ. 1879. Bd. 231, S. 54. Phot. Korresp. 1879. S. 67.

2) Eder und Tóth, Phot. Korresp. 1879. Phot. Mitt. Bd. 15, S. 183.

3) Will man das Trocknen beschleunigen, so tränkt man die Kollodiumwolle mit Alkohol, wiederholt diese Manipulation, preßt den Alkohol zwischen Tüchern oder Fließpapier ab und läßt an der Luft trocknen; oder löst sofort in Alkohol-Äther.

SLUB
Wir führen Wissen.

## SECHSTES KAPITEL.

# PHYSIKALISCHES UND CHEMISCHES VERHALTEN VON KOLLODIUMSCHICHTEN — PRÜFUNG VON KOLLODIUMWOLLE UND KOLLODIUM.

Gießt man die Lösung von Kollodiumwolle in Ätheralkohol auf Glasplatten, und läßt das Lösungsmittel an der Luft frei verdunsten, so erstarrt zunächst die Schicht (halbtrocken), enthält noch etwas von dem Lösungsmittel und tauscht dieses beim Eintauchen in Wasser aus, so daß eine halbdurchlässige Schicht entsteht. In dieser können Flüssigkeiten und Lösungen leicht diffundieren. Durch diese Vorgänge erfolgt rasch die Bildung von Jodsilber aus den Jodsalzkollodien im Silberbade, das Entwickeln, Fixieren usw.

Trocknet aber die Kollodiumhaut völlig ein, so schließen sich ihre Poren. Das Eindringen von wässerigen Lösungen erfolgt schwierig und die photographischen Prozesse werden gehemmt. Bei den Kollodiumtrockenprozessen sucht man die Poren durch verschiedene Zusätze für die Entwicklung usw. offen zu halten.

Im allgemeinen wirken die photographischen Bäder in der erstarrten halbfeuchten oder mit Wasser durchtränkten Kollodiumschicht viel günstiger und rascher, was zum „nassen Kollodiumverfahren“ führte und auch im Bromsilberkollodium Vorteile bietet.

Ähnlich verhalten sich nach den Versuchen Eders die Azetyl- und Äthylzellulosen.

Kollodiumschichten widerstehen viel besser verschiedenen Chemikalien, welche z. B. Gelatine stark angreifen. Die Kollodiumschicht ist bei photographischen Prozessen ziemlich indifferent. Jedoch ist sie nicht gänzlich indifferent.

Pyroxylin übt mitunter eine photochemische Rolle bei verschiedenen photographischen Prozessen aus und es muß als ein schwaches, sehr langsam wirkendes Oxydationsmittel angesehen werden, was ja bei vielen Nitroverbindungen der Fall ist. Das Kollodium zersetzt z. B. allmählich Jodsalze unter Ausscheidung von Jod (s. S. 34). Es befördert die Photooxydation von Leukofarbstoffen im Lichte in hohem Grade (s. Bd. IV, Pigmentverfahren,

1925). Es gibt auch im Laufe der Zeit Spuren von Salpetersäure in seinen Schichten ab.

Das allmähliche selbsttätige Klarerwerden von etwas schleierig arbeitenden frisch hergestellten Bromsilberemulsionen mag auf diese Wirkung der Salpetersäureabspaltung in mikrochemischen Mengen zurückzuführen sein.

Man muß also mit diesen, in der Regel nur in geringem Maße auftretenden Nebenerscheinungen rechnen.

### Prüfung der Kollodiumwolle.

Zur Beurteilung der Kollodiumwolle werden meistens folgende Proben vorgenommen:

1. Untersuchen, ob die Faser wenig angegriffen und lang ist; kurzfaserige Wolle, die beim Zerzupfen staubt, gibt in der Regel mürbere Schichten.
2. Die Feuchtigkeit wird durch 24stündiges Trocknen im Exsikkator im Vakuum bestimmt.
3. Probe auf Säure mit Lackmuspapier; die Kollodiumwolle soll nicht sauer reagieren.
4. Probe auf Löslichkeit in Ätheralkohol in einem Gemisch von gleichen Teilen 96%igem Alkohol und Äther von spezifischem Gewicht 0,720 oder 0,725. Gute Kollodiumwollen sind fast vollkommen löslich (s. S. 36).
5. Bestimmung des Stickstoffgehaltes, um zu ermitteln, ob das Tetranitrat oder andere Nitrierungsstufen überwiegen (s. S. 11, 12 und 14).
6. Bestimmung der Viskosität. Die Viskosität oder die Zähflüssigkeit der Kollodien ist von größter praktischer Wichtigkeit, nicht nur für die photographische Verwendung im nassen Kollodiumverfahren, im Bromsilberkollodium, beim Zelloidinpapier, sondern auch für die Fabrikation von Kinofilmen u. dgl. Man bestimmt die Viskosität „mittels der Viskosimeter“, von welchen hauptsächlich zwei in Verwendung stehen (s. S. 28).
   a) Man füllt in Glasröhren die zu prüfenden Kollodien, läßt eine Glas- oder Metallkugel im freien Fall darin untersinken und bestimmt die Fallgeschwindigkeit zwischen Eintritt und Anlangen am Ende der Röhre, im Verhältnis zur Fallgeschwindigkeit im reinen Wasser. (Valentas Viskosimeter.) 2%ige Kollodien (mit gleichen Teilen

Äther und Alkohol) ergeben z. B. die Viskosität von 1,13 bis 1,3; 4%ige Kollodien ungefähr 2,6 bis 3,3. Diese Methode mit der fallenden Kugel wendet man insbesondere bei den äußerst stark zähflüssigen Kollodien für Kinofilmfabrikation an, z. B. in den Eastman-Kodak-Kino-Film-Fabriken.

b) Man läßt gleiche Volumen der Flüssigkeit aus einer mit zwei Marken versehenen Glasröhre, die unten auf ungefähr ein Millimeter verengt ist (sogenannte Pipette), auslaufen und bestimmt die hierzu nötige Sekundenzahl. Man vergleicht die Auslaufzeit des Wassers mit jener des Kollodiums. Der Quotient der Auslaufzeit des Kollodiums durch jene des Wassers ergibt die sog. spezifische Viskosität. Man bestimmt sie meistens bei 20° C. So ergibt sich z. B. für Scheringsches Zelloidin-Kollodium die Viskosität 1,1 für 2%iges, 2 für 4%iges und 8 für 6%iges Kollodium. (Vergl. Wentzel „Auskopierverfahren mit Silbersalzen“ 1927, dieses Handbuch Bd. IV.)

Die Viskosität der Kollodien hängt von der Konzentration und von der Art der Lösungsmittel, von der Höhe der Nitrierung des Pyroxylins, von der Größe der komplexen Zellstoffmoleküle ab, die von der Art der Zellulose (s. S. 9, 13, 26 und 36) und andererseits von dem mehr oder weniger weitgehenden Abbau der Molekülkomplexe und Hydrierung oder Oxydation der Zelluloseprodukte zufolge Behandlung mit verdünnten und heißen Nitrierungs-Säuren abhängt (s. S. 11).

### Transport von Pyroxylin.

Der Transport von Nitrozellulose geschieht meistens nach dem Befeuchten mit Wasser. Nach dem englischen Patent der Farbwerke in Höchst am Main (Brit. Pat. Nr. 252382; Abstract Bull. Eastman Kodak Co. 1926, S. 537) können hierzu höhere Alkohole, wie Propyl-, Butyl-, Amyl-Alkohol oder Glyzerin verwendet werden.

## SIEBENTES KAPITEL.

# HERSTELLUNG VON ROHKOLLODIUM.

Die Lösung von Pyroxylin (Kollodiumwolle) in Ätheralkohol wird „Rohkollodium“, französisch „Collodion normal“, englisch „Plain Collodion“ genannt.

Gewöhlich verwendet man im nassen Kollodiumverfahren sog. 2%iges Rohkollodium, das man durch Lösen von

Kollodiumwolle . . . . . 2 g,
Äther . . . . . 50 ccm.
Alkohol von 96 % (sog. „Feinsprit“) 50 ccm, gewinnt.

Die Kollodiumwolle wird zuerst in den Alkohol gegeben und allmählich der Äther unter Schütteln zugesetzt.

In älterer Zeit arbeitete man mit sehr ätherreichen Kollodien, welche aber zu rasch auf den Glasplatten eintrocknen, die Haut ledrig und schwer durchdringlich machen und oft ungleichmäßig trocknen; auch zieht sich die Haut von ätherreichen Kollodien stärker zusammen.

Man verwendet für Kollodien gewöhnlich gereinigten Äther von spez. Gew. 0,725, während der ganz reine Äther das spez. Gew. 0,720 bei 15° C hat. Äther enthält mitunter Wasserstoffsuperoxyd („Ozon“) oder Peroxyde, die aus Jodiden rasch unter Rötung Jod ausscheiden (z. B. nach langem Stehen am Licht in halbvollen Flaschen). Man prüft ihn durch Auflösen von reinem Jodkalium: er soll sich während eines Tages nicht röten. (Vergl. S. 17.)

Äther ist schwer rein zu erhalten; er enthält oft Peroxyde, welche aus Jodiden Jod frei machen. Ein Reagens auf Peroxyde im Aether ist die blaue Lösung des Kobaltoxydes in konzentrierter Kalilauge; sie wird von (durch längeres Stehen über Ätzkali gereinigtem) Äther nicht entfärbt, während schon Spuren des ungereinigten (peroxydhaltigen) Äthers genügen, um die blaue Färbung zu entfärben (H. Dietz, „Österr. Chemiker-Ztg.“ 1904. S. 53. Jahrbuch für Photographie 1904, S. 479). — Aldehydhaltiger Äther läßt sich durch Schütteln mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung, 24 Stunden Stehenlassen, Abziehen und Destillieren über Ätzkalk reinigen.

Das Mischungsverhältnis von Äther und Alkohol im Verhältnis 1 : 1 ist bei den photographischen Kollodiumwollen nur dann günstig, wenn stärkster Alkohol benutzt wird. Alkohol mit etwas größerem Wassergehalt (z. B. 80—90%iger Alkohol) erzielt nur mit einem Überschuß von Äther (2 : 1 und 3 : 1) gute Löslichkeit[1]).

Aber gewisse schwächer nitrierte Kollodiumwollen können sogar mit einem Überschuß von 96%igem Alkohol verarbeitet werden.

Bahnbrechend für die Einführung alkoholreicher Kollodien war die Arbeit Elliot und Suttons 1858[2]), denen Liesegang[3]) und Kleffel[4]) folgten. Man stieg versuchsweise mit dem Alkoholgehalt von gleichen Mengen Alkohol und Äther auf 80 Prozent Alkohol im Kollodium (Sutton[5]), ja Sutton stellte 1862 sogar Kollodium mit reinem absoluten Alkohol (ohne Äther) her[6]), welches er „Alkolèn" nannte. Dazu taugt nur bei hoher Temperatur hergestelltes Pyroxylin (welches viel Zellulosetetra- und trinitrat enthält). Das Alkolèn ist eine dicke Flüssigkeit, welche nur langsam am Glase erstarrt und trocknet. Die Schicht ist sehr mürbe. Diese Umstände verschlossen ihm den Weg in die Praxis (s. S. 17).

Später unterschied man auch Negativkollodien (für das nasse Verfahren) für kalte Jahreszeiten[7]) oder ein „Sommer-" und „Winterkollodium" und nahm zum ersteren immer mehr Alkohol als zum letzteren. Über die relativen Mischungsverhältnisse differieren wohl auch hier die Meinungen, ebenso wie bei den Normalkollodien; einmal benutzte man ein Kollodium aus gleichen Vol. Alkohol und Äther als Sommerkollodium und ein ätherreiches als Winterkollodium, ein anderes Mal wurde ein alkoholisches Kollodium (mit 75 Prozent Alkohol) für gewöhnlich benutzt und im Sommer mit noch mehr Alkohol vermischt. — Monckhoven empfiehlt das Jodkollodium im Sommer mit 3 Vol. Alkohol und 2 Vol. Äther, im Winter mit 3 Vol. Äther auf 2 Vol. Alkohol darzustellen[8]).

Es läßt sich nicht leugnen, daß alkoholische Kollodien, welche im Sommer am besten arbeiten, im Winter schwer zu behandeln sind; umgekehrt verhält es sich mit den ätherischen. Trotzdem hält Eder die strenge Sonderung von Sommer- und Winterkollodien bei Arbeiten mit nassen Platten im Atelier nicht für notwendig und geschieht auch von den Kollodiumfabrikanten niemals. Man kommt ganz gut mit einer und derselben Sorte aus; außerdem lassen sich die zu verbrauchenden Vorräte niemals so abschätzen, daß man nicht in dieser Beziehung auf Schwierigkeiten stoßen sollte.

---

1) A. Matteoschat, Jahrb. f. Phot. 1915/20 S. 353.
2) Sie nahmen ungefähr gleiche Teile Alkohol und Äther.
3) Phot. Archiv. 1860. Bd. 1, S. 43.
4) Kleffels Handb. d. Phot. 1868. S. 118.
5) Schnauß, Phot. Lexikon. 1864. S. 16.
6) Phot. Archiv. 1862. Bd. 3, S. 117, aus Phot. News. Nr. 144.
7) Z. B. Krüger, Die Photographie. (1876.) S. 387. Handb. d. phot. Chem. (1865.) S. 562. Lemling, Der Forscher. (1864.) S. 5. Towler, Phot. Arch. (1867.) Bd. 8, S. 164.
8) Monckhoven, Traité général de Phot. 1873. S. 207.

In den tropischen Gegenden und in der heißen südlichen Sonne überhaupt muß das Kollodium noch alkoholreicher als in unseren Sommermonaten sein. Alkoholisches Kollodium gibt nach einer brieflichen Mitteilung des Herrn Hackmann (in Amsterdam) in Indien viel bessere und konstantere Resultate als Ätherkollodium. Darauf wurde wiederholt hingewiesen [1]); der Alkoholgehalt des Kollodiums kann dann bis auf ungefähr 80 Vol. Prozent erhöht werden.

Der Einfluß des relativen Verhältnisses von Alkohol und Äther tritt namentlich beim nassen Negativprozeß hervor, weil der Grad des Erstarrens und die Gleichmäßigkeit der soeben erstarrten Kollodiumschicht beim Eintauchen ins Silberbad auf das Aussehen, die Festigkeit, Empfindlichkeit der sensibilisierten Kollodiumschicht einen enormen Einfluß hat. Fehler in der Schicht treten häufig nur beim nassen Verfahren hervor, bei welchem man mit erstarrten (nicht getrockneten!) Kollodiumhäuten operiert; nach dem vollständigen Trocknen verschwinden diese nur am erstarrten Kollodium sichtbaren Fehler (z. B. beim Emulsionsverfahren).

Von einer guten Kollodiumwolle müssen sich in 100 ccm Alkoholäther 4 g leicht auflösen (oder doch mindestens 2 g) und noch ein dicköliges Kollodium, mit welchem Glasplatten überzogen werden können, geben.

Ein Pyroxylin, welches (nebst Tetranitrat) reich an Zellulosetrinitrat ist, kann bis zu 20 % in Ätheralkohol gelöst werden und die Lösung ist zwar sehr dick, aber noch flüssig. Von stark nitrierter Kollodiumwolle, welche viel Pentanitrat enthält, kann man nur höchstens 5 % auflösen und selbst dieses Kollodium ist dick und schleimig. Die Quantität des Pyroxylins, welche ein Kollodium bis zu einem gewissen Grade dickflüssig macht, variiert mit dem Stickstoffgehalt und der Größe des Molekülkomplexes (s. S. 33) desselben; von einer bei niedriger Temperatur mit starken Säuren bereiteten Kollodiumwolle ist oft nur der zehnte Teil notwendig, als von einer bei hoher Temperatur und mit verdünnten Säuren hergestellten. Zu der Lösung der ersten Sorte muß auch ein großer Ätherüberschuß genommen werden, sonst wird das Kollodium noch viel leimartiger.

Für den Handel stellt man sehr stark konzentrierte Kollodien (z. B. 6%ig) her, um Transportspesen zu sparen. Der Photograph verdünnt selber mit Alkoholäther (1:1) entsprechend, um 2%iges normales Rohkollodium zu erhalten.

---

1) Vogel bei der Sonnenfinsternis-Expedition nach Aden (Phot. Mitt. Bd. 5, 162). — Hardwich, Manual. S. 374. — Schon im Süden Frankreichs, in Italien und Spanien, ja selbst in England und Deutschland, ist in den heißen Tagen von Juli und August die Temperatur zuweilen eine so hohe, daß der Äther so stark verdampft und die Korke von den Kollodiumflaschen wegschleudert und das Überziehen der Glasplatten mit Kollodium große Schwierigkeiten bietet. Das Kollodium muß dann etwa 80 Prozent Alkohol enthalten (Monckhoven, Handb. d. Phot. 1864. S. 175).

SLUB
Wir führen Wissen.

Dickes, 4prozentiges Rohkollodium wird zum Abziehen von Negativschichten vom Glase benutzt; um es geschmeidig zu machen, fügt man 1 bis 2 Prozent Rizinusöl zu (sog. „Leder-Kollodium“). — Sehr dünne Kollodiumlösungen, z. B. 1prozentige, benutzt man beim Übertragen von Pigmentbildern in der Emailphotographie usw.

Das 2%ige Kollodium ist in der Regel der Ausgangspunkt für die Herstellung des „jodierten Negativkollodiums“ im nassen Kollodiumverfahren. Man fügt ihm meistens eine alkoholische Jodbromsalzlösung zu, so daß die schließliche Konzentration etwa: 2 g Pyroxylin, 50 ccm Äther und 75 ccm Alkohol nebst Jodsalzen beträgt.

Bei Bromsilberkollodiumemulsion wählt man etwas andere Verhältnisse der Lösungsmittel.

### Einfluß des Wassergehaltes.

Ganz wasserfreier Alkohol und Äther kommen nicht in den Handel. Im sogenannten „absoluten Alkohol“ finden sich 1—5 % Wasser.

Möglichst wasserfreier Alkoholäther (mit 1—2 % Wasser) gibt kein gutes Kollodium. Die Häutchen sind sehr lederig und ziehen sich häufig von den Rändern der Glasplatte weg. Im nassen Kollodium-Verfahren und überall dort, wo die erstarrte Schicht mit Bädern behandelt werden soll, zeigt sich der Übelstand, daß die wässerigen Lösungen (z. B. Silberbad) abgestoßen werden, wodurch Flecken entstehen. Deshalb warnen Hardwich[1]), Mariot[2]), Desprats[3]), Gaudin[4]), Sutton[5]), Kleffel[6]) u. a. vor der Benutzung wasserarmer Kollodien.

Ist daher der Alkoholäther für das Kollodium nicht ursprünglich schon hinlänglich wasserhaltig, so setzt man absichtlich Wasser zu. Je mehr Äther vorhanden ist, desto mehr Wasser verträgt das Kollodium[7]); umgekehrt verhält es sich bei Alkoholüberschuß.

---

1) Horns Phot. Journ. 1857. Bd. 8, S. 26.

2) Horns Phot. Journ. 1857. Bd. 8, S. 67. Phot. Korresp. 1865. Bd. 2, S. 143.

3) Horns Phot. Journ. 1859. Bd. 11, S. 42.

4) Phot. Archiv. 1861. Bd. 2, S. 236.

5) Phot. News. 1862. Nr. 144. Phot. Archiv. 1862. Bd. 3, S. 117.

6) Kleffels Lehrbuch d. Photographie.

7) Z. B. empfahl Le Gray Alkohol von nur 85 Prozent bei einem 25 fachen Überschuß an Äther (Martins Handb. d. Phot. 1857. S. 218).

Nach Versuchen von J. M. Eder ist für jodiertes Negativkollodium (von der Zusammensetzung, wie S. 37 angegeben) der beste Wassergehalt 4—5 Vol. Prozent Wasser. Meistens nimmt man reinen Äther und mischt ihn mit Alkohol von 4—8 Vol. Prozent Wassergehalt [1]).

Zu großer Wassergehalt ist schädlich. Es wird nicht nur das Kollodium schleimig, sondern die Haut schwimmt leicht ab, sie wird mürb und leicht rissig. Schon Bingham machte 1852 und Gaudin 1855 [2]) auf diese Fehler aufmerksam [3]); später machten andere [4]) genauere Angaben.

Zum Wiederauflösen von trockener Kollodiumemulsion pflegt man wasserarmen Alkoholäther zu nehmen; in der Regel höchst rektifizierten Alkohol (95—96 %) und reinen Äther (s. S. 274).

### Über das Filtrieren und Klären des Kollodiums.

Wenn irgend ein Kollodiumpyroxylin, sei es Kollodiumwolle oder Papyroxyl in Alkoholäther gelöst wird, so gibt es im besten Falle eine schwach trübe Lösung, in welcher wenige Fäserchen herumschwimmen; oft aber sind viele ungelöste Fasern in demselben suspendiert. Niemals aber ist das Kollodium sofort nach der Darstellung wasserklar.

Auf Glas aufgegossen hinterlassen schwach trübe Kollodien eine kaum merklich trübe Kollodiumhaut; immerhin ist sie nicht ganz glasblank und auch nur wenige Fäserchen sind oft schon störend.

Namentlich photographische Kollodien sollen möglichst klar sein. Wenn dies schon im gewöhnlichen nassen Verfahren notwendig ist, so ist besonders für direkte Glaspositive (Ambrotypien, Pannotypien) die völlige Klarheit des Kollodiums unerläßlich.

Am einfachsten ist es, das Rohkollodium in hohen, schmalen verschlossenen Flaschen, welche entweder kubiziert sind (Abb. 1) oder nicht (Abb. 2) 8 bis 10 Tage oder wenn nötig noch länger (bis mehrere

---

1) Alkohol von 94 bis 96 Prozent verlangen für Rohkollodium: Bollmann (Handbuch d. Phot. 1862. S. 14), H. W. Vogel (Lehrbuch d. Phot. 3. Aufl. 1879. S. 122) u. A. — 92proz. Alkohol benutzten: Reynaud (Horns Phot. Journ. 1862 Bd. 18, S. 64), Mazac (Horns Phot. Journ. 1861. Bd. 16, S. 30) u. A.

2) Horns Phot. Journ. 1855. Bd. 3, S. 34; aus La Lumière.

3) Martins Handb. d. Phot. 1854. S. 194.

4) Insbesondere Schnauß (Phot. Archiv. 1861. Bd. 2, S. 18) und Belitzki (Phot. Archiv. 1863. S. 1; Moniteur de la Phot. 1863). Die Fehler treten meistens schon bei 10 Prozent Wasser auf.

Monate in kühlen dunklen Kellern) ruhig stehen zu lassen. Dabei senken sich die unlöslichen Bestandteile zu Boden und bilden nur dann einen bedeutenden, voluminösen Bodensatz, wenn die Kollodiumwolle nicht von guter Qualität war. Je länger das Kollodium lagert, desto klarer wird es. Es erleidet dabei keine störende Veränderung, wenn man die volle Flasche im Dunkeln an einem kühlen Orte stehen läßt.

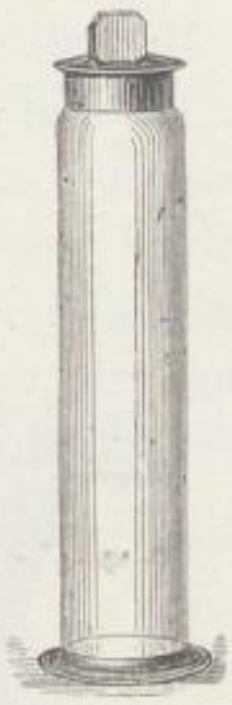

Abb. 1.
Flaschen zum Absetzen des Kollodiums.

Abb. 2.

Abb. 3.
Apparat zum Klären des Kollodiums.

Zum Dekantieren und Klären des Kollodiums ist der in Abb. 3 dargestellte Apparat zu empfehlen. Er besteht aus einer hohen Flasche von geringer Weite, deren Kork *a* mit zwei Löchern durchbohrt ist, in welche zwei dünne Glasröhren hineinpassen, wovon die eine, *A*, nur ein wenig tiefer geht als der Kork, während die andere, **U**-förmig gebogene, *B*, nicht ganz bis an den Boden in die Flüssigkeit hineinreicht. In diese Flasche gießt man das Kollodium, welches geklärt werden soll. Das abgeklärte Kollodium fließt, sobald man in die Röhre *A* hineinbläst, durch *D a B* als klare Flüssigkeit ab, welche in einer sorgfältig gereinigten Flasche aufgefangen wird.

Sollte zufällig ein Tropfen in *B* erstarren, so muß er mit einer Nadel fortgeschafft werden.

Häufig werden die groben Verunreinigungen durch Filtrieren über Baumwolle oder Glaswolle beseitigt, dann das Kollodium durch Stehen geklärt. Zumeist aber werden die nachstehend beschriebenen Apparate für jodiertes Kollodium verwendet, sei es, um frisches klar zu machen oder älteres Abfluß-Kollodium von anhängenden Staubteilchen zu befreien.

Abb. 4 stellt eine ältere Kollodium-Filtrierflasche vor[1]). Der Zylinder $A\,B$ paßt in die Flasche $D$. Bei $B$ ist er mit Baumwolle verstopft. Das Glasrohr $E\,F$ ist unten schräg abgeschnitten und gestattet das Entweichen der Luft vom Gefäß $D$ nach $A$. Das Kollodium wird bei $A$ eingegossen; während der Filtration ist $A$ verkorkt.

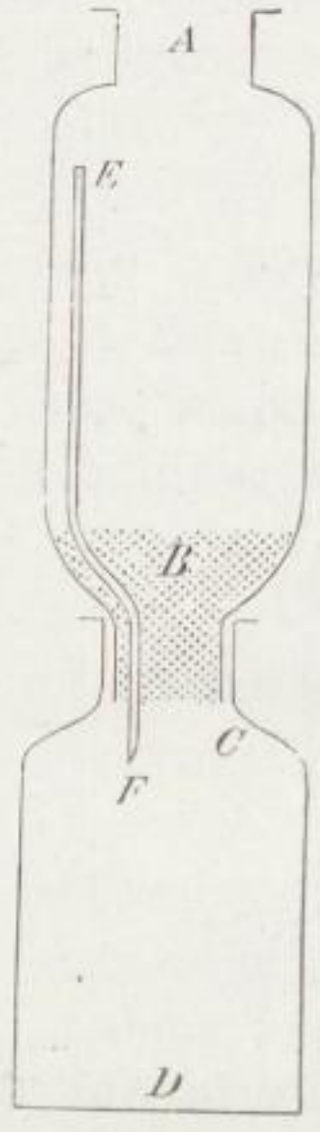


Abb. 4.

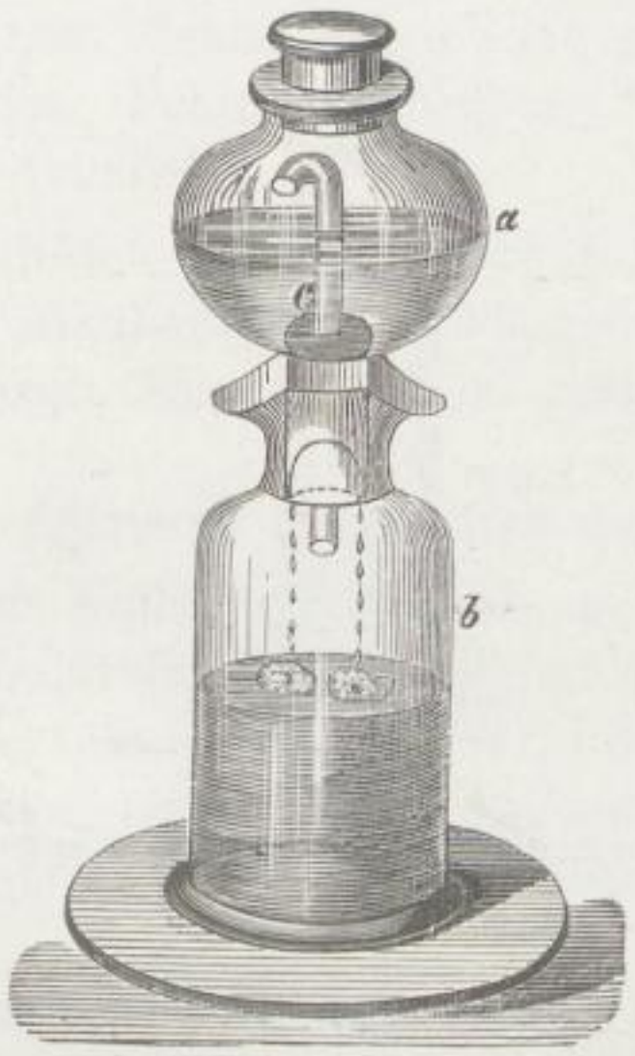


Abb. 5.

Abb. 6. Apparat zum Filtrieren des Kollodiums.

Kollodium-Filtrierflaschen.

Abb. 5 zeigt eine neuere Kollodium-Filtrierflasche[2]). Die Glaskugel $a$ ist in das Reservoir $b$ eingeschlossen; sie trägt die offene Glasröhre $c$, welche mittels loser Baumwolle in den Hals der Kugel gesteckt ist. Das oben aufgegossene Kollodium sickert langsam durch die Baumwolle, während die Luft von dem unteren Raume $b$ nach oben steigt.

Zum Filtrieren des Kollodiums ist auch ein Apparat empfohlen worden, der aus einem abgeschliffenen, mit einer mattgeschliffenen Glasplatte ($i$) bedeckten Trichter ($o$) besteht, welcher sich auf einer plattbodigen Flasche ($c$) befindet (Abb. 6). Da der ganze Apparat

1) Von J. S a n g (Journ. Lond. Phot. Soc. 1857. Bd. 4, S. 3. Kreutzers Jahrber. Phot. 1857. S. 426).

2) Beschrieben in Kreutzers Zeitschr. f. Phot. 1860. Bd. 1, S. 325. Kleffels Handb. d. Phot. 1880. S. 60.

hermetisch verschlossen ist, findet zwar keine Verdunstung des Äthers und Alkohols statt, aber die Filtration geht auch sehr langsam vor sich und hört bald ganz auf. Wenn man statt des Papierfilters ein Bäuschchen Baumwolle nimmt, geht das Kollodium rascher durch, wird aber weniger klar.

Man kann die Filtration beschleunigen, wenn man in einen inwendig kannelierten (d. h. mit Rippen oder Stäben versehenen) Porzellantrichter genau einen Glastrichter, der um einen Zoll kürzer ist als der Porzellantrichter, hineinpaßt und diesen mit einem einfachen Filter versieht, auf welches man das Kollodium gießt. Wenn nun eine etwas angefeuchtete Glasplatte auf den oben abgeschliffenen Porzellantrichter gelegt wird, ist die Verdunstung des Ätheralkohols nicht allein gehemmt, sondern die Filtration geht auch ganz bequem vonstatten, weil die aus der Flasche entweichende Luft nach oben steigen kann.

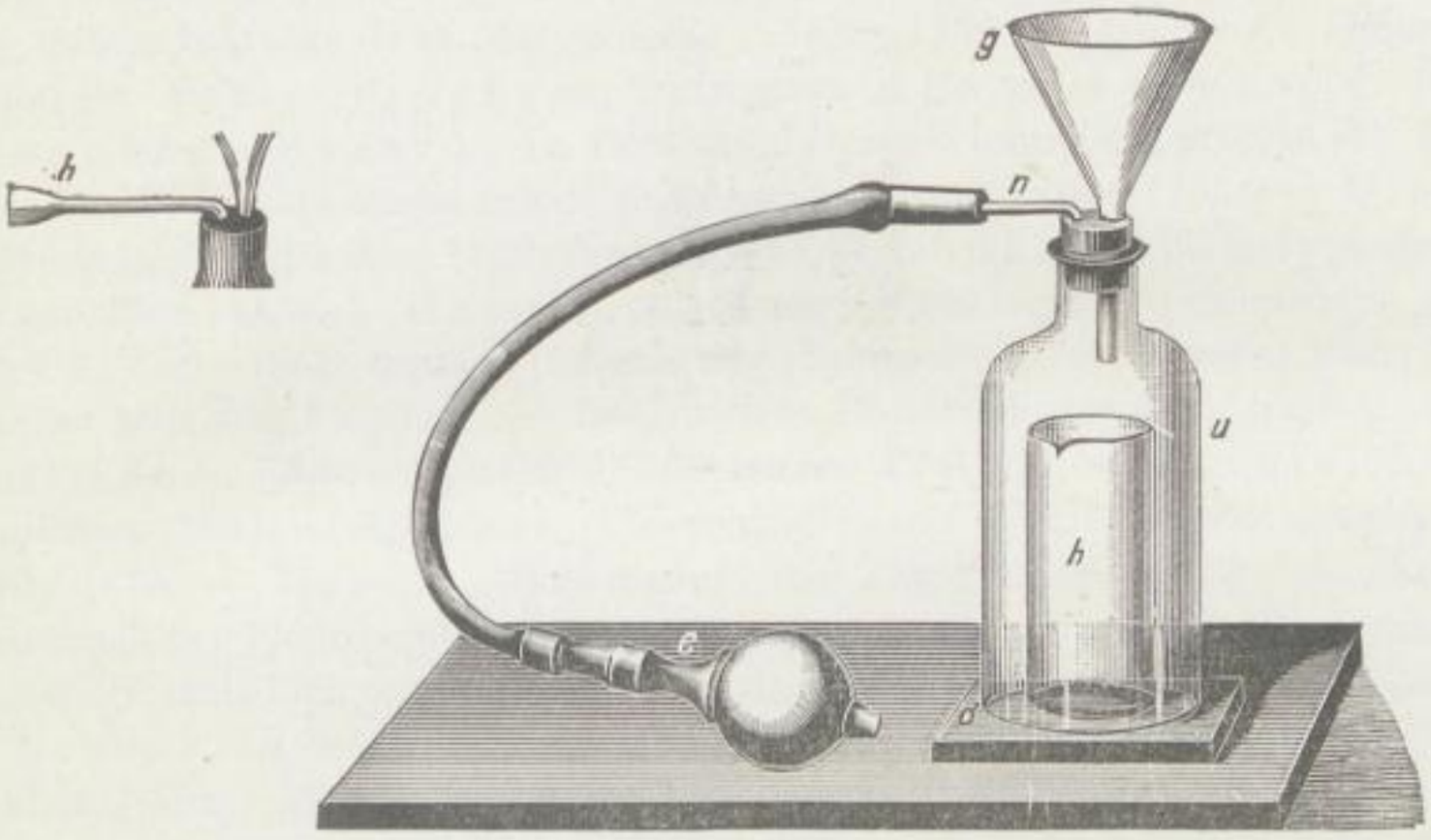


Abb. 7. Filtration mittels Verdünnung der Luft.

Durch Verdünnung der Luft in der Flasche geht die Filtration viel rascher vor sich. Abb. 7 zeigt einen derartigen Apparat: *d* eine dicke Kautschukplatte oder geschliffene Glasplatte, worauf das Glas *h* steht; darüber befindet sich die Glocke *u* mit dem doppelt durchbohrten Kork, welcher den Trichter und das Rohr *n* trägt. Bei *n* ist ein Kautschuk-Saugballon befestigt, mittels welchem die Luft in *n* ausgesaugt werden kann. Wird der Trichter *g* mit Baumwolle usw. verstopft, Kollodium aufgegossen und dann die Luft ausgesaugt, so rinnt die Flüssigkeit in das Glas *h*. Besser als diese Vorrichtung ist jedenfalls eine sogenannte Wasserluftpumpe.

Das filtrierte Kollodium ist fast nie so klar und blank, daß man es sofort verwenden könnte. Man muß es daher absetzen und klären lassen. Dieser mit dem Ablagern verbundene Vorteil ist allgemein bekannt und oftmals wurde auf das durch das Filtrieren nicht genügend zu vollziehende Reinigen des Kollodiums, dem das freiwillige Klären folgen müsse, hingewiesen [1]).

1) Z. B. von Desprats (Phot. Archiv. 1861. Bd. 2, S. 80), Kleffel (Handb. d. Phot. 1880. S. 64) u. A.

# ACHTES KAPITEL.

## LITERATUR ÜBER DAS NASSE KOLLODIUMVERFAHREN — HERSTELLUNG DES NEGATIV-KOLLODIUMS.

Literatur:

Le Gray, Photographie. 1850; 1852; 3. Aufl. 1854. — Barreswil et Davanne, Chimie Photographique. 2. Aufl. 1858; 4. Aufl. 1864; deutsch, 1854; 1863. — Belloc, Traité de la photographie sur collodion. 1854. — Belloc, Les quatre branches de la photographie. 1855; 1858. — Belloc, Photographie rationelle. 1862. — Bingham, Instruction in the art of photography. 1855. — Blanquart-Evrard, La Photographie, ses origines, ses progrès etc. 1869. — Disdéri, Manuel operatoire de photographie sur collodion. 1854. — Disderi, L'Art de la photographie. 1862; deutsch 1864. — Godard, ABC de la photographie sur collodion. 1854. — Hardwich, Manual of photographic chemistry. 5. Aufl. 1859; 7. Aufl. 1864; deutsch (Manual der photographischen Chemie) 1863; neu bearbeitet 1883 von Taylor. — Bollmann, Handbuch der Photographie. 1862. — Bollmann, Photographisch-chemikalisches Lexikon. — Heinlein, Photographicon. 1864. — Hughes, The principles and practice of photography. 1861; 1864; 1876. — Martin, Repertorium der Photographie. 1846. — Martin, Handbuch der Photographie. 1851; 1857; 1865. — Chevalier, Photographie sur papier sec, collodion, etc. 1857. — Legros, Encyclopédie de la photographie. 1856. — Legros, Le Soleil de la photographie. 1863. — Shepperd, Universal-Guide to photography. 1860. — Sutton, Collodion process. 1862. — Sutton, Practical details on a new wet collodion process. 1873. — Sutton, Dictionary of photography. 1858. — Paul E. Liesegang, Handbuch der Photographie auf Kollodium. 3. Aufl. 1861. — Paul E. Liesegang, Handbuch des photographischen Verfahrens. 1880. — Brebisson, Nouvelle méthode photographique sur collodion. 1852; 1853. — Brebisson, Traité complet de photographie sur collodion. 1855. — Humphrey, Practical manual of the collodion process. 1857. — Kleffel, Handbuch der praktischen Photographie. 1859, 8. Aufl. 1880. — Krüger, Die Photographie. 1863; 1876. — Liébert, La Photographie en Amérique. 1864; 1874; 1884. — Monckhoven, Traité de photographie sur collodion. 1855. — Monckhoven, Traité général de photographie. 1856; 1863; 1880; deutsch 1864. — Schnauß, Photographisches Lexikon. 1860; 1883. — Towler, The Silver Sunbeam. 1864; 1869. — H. W. Vogel, Lehrbuch der Photographie. 1. Aufl. 1870; 3. Aufl. 1878. — Wilsons Photographics. 1881. — Abney, Instruction in Photography. 1882.

## NEUNTES KAPITEL.

# DIE ZUR HERSTELLUNG DES PHOTOGRAPHISCHEN NEGATIV-KOLLODIUMS VERWENDETEN SALZE.

Das Prinzip des nassen Kollodium-Verfahrens besteht darin, daß man eine erstarrte (aber nicht völlig trockene) Schicht von jodsalzhaltigem Kollodium in Silbernitrat-Lösung badet und dann noch naß — also unter einer Schicht von Silbernitrat-Lösung — exponiert und dann mit saurer Eisenvitriol- oder Pyrogallol-Lösung entwickelt.

Der Prozeß ist ein solcher mit „physikalischer Entwickelung".

Unter „Negativ-Kollodium" versteht man ein hauptsächlich mit Jod- und Bromsalzen versetztes Kollodium. Man nennt es dementsprechend „Jodiertes oder gesalzenes Kollodium". Diese Salze müssen in völlig gelöstem Zustande darin enthalten sein; deshalb ist die Löslichkeit der hierbei verwendeten Jodide und Bromide eine Vorbedingung für die Verwendung; überdies sollen die Negativ-Kollodien einigermaßen haltbar sein (ungefähr bis 6 Monate) und die Salze sollen die Konsistenz der Kollodiumschichten nicht ungünstig beeinflussen.

Viele der verwendeten Salzgemische, namentlich die vielfach benutzten Kadmiumsalze (Jod- und Bromkadmium) oder Zinksalze geben mit Alkali-Halogen-Verbindungen komplexe Verbindungen (sog. „Doppelsalze"), die in richtiger molekularer Zusammensetzung bessere Haltbarkeit der Negativkollodien ergeben, als etwa Jodammonium, Jodkalium usw. für sich allein; diese Verhältnisse hat J. M. Eder zunächst im Jahre 1876 (Phot. Korresp. 1876. S. 92) studiert und die chemische Zusammensetzung der Doppelsalze festgestellt, sowie Löslichkeitsbestimmungen in Wasser, Alkohol, Äther und Alkoholäther vorgenommen, was aus der auf Seite 45 angegebenen Tabelle Eders hervorgeht.

Die nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Löslichkeit und wichtigsten Eigenschaften der gebräuchlichsten Salze nach den Untersuchungen Eders[1]), sowie deren chemische Formeln. Die Vertauschung eines der Salze in einer Vorschrift durch ein anderes muß nämlich im äquivalenten Verhältnisse erfolgen.

---

1) Phot. Korresp. 1876. S. 92.

1 Gewichtsteil des Salzes löst sich bei 15° C in Gewichtsteilen:

| Verbindung | Formel | Wasser | Alkohol abs. Dichte 0,794 | Aether Dichte 0,729 | Alkoholäther 1 Vol.: 1 Vol. |
|---|---|---|---|---|---|
| Bromkadmium, weiße Kristalle mit 4 Mol. Kristallwasser [1]), an der Luft allmählich verwitternd | $Cd\,Br_2.4\,H_2O$ | 0,94 | 3,4 | 250 | 16 |
| Bromammonium, weißes Kristallpulver, wird an der Luft feucht und reagiert stets sauer . . . | $NH_4\,Br$ | 1,29 | 31,5 | 890 | 112 |
| Bromnatrium, zerfließl. Kristalle | $Na\,Br.2\,H_2O$ | 1,10 | 15,9 | 1200 | — |
| Bromkalium, luftbeständ. Würfel | $K\,Br$ | 1,62 | 750 | 5000 | 1700 |
| Jodkadmium, luftbeständige Schuppen, das haltbarste Jodsalz. . | $CdJ_2$ | 1,13 | 0,98 | 3,6 | 2,0 |
| Jodammonium, weißes Pulver, welches (besonders an Licht und Luft) bald gelb und feucht wird | $NH_3J$ | 0,60 | 4,0 | 210 | 20 |
| Jodnatrium, zerfließl. Kristalle | $Na\,J.2\,H_2O$ | 0,55 | 12,0 | 360 | — |
| Jodkalium, ziemlich beständige Würfel . . . . . | $KJ$ | 0,71 | 68,3 | 370 | 120 |
| Einfach - Ammonium - Kadmiumbromid, sehr beständige Nadeln | $2\,NH_4Br.2\,CdBr_2.H_2O$ | 0,73 | 5,3 | 280 | 24 |
| Vierfach - Ammonium - Kadmiumbromid, luftbeständig . . . . | $4\,NH_4Br.Cd\,Br_2$ | 0,96 | zerfällt damit | | |
| Einfach - Natrium - Kadmiumbromid, luftbeständig . . . . . | $2\,NaBr.2\,CdBr_2.5\,H_2O$ | 1,04 | 3,7 | 190 | — |
| Einfach-Kalium-Kadmiumbromid, verwitterte Säulen . . . . . | $K\,Br.Cd\,Br_2.H_2O$ | 0,79 | zerfällt damit | | |
| Vierfach - Kalium - Kadmiumbromid, rhomboëdrische Kristalle | $4\,K\,Br.Cd\,Br_2$ | 1,40 | zerfällt damit | | |
| Einfach - Ammonium - Kadmiumjodid, farblose Nadeln, ganz luftbeständig . . . . . | $2\,NH_4J.2\,CdJ_2.H_2O$ | 0,90 | 0,88 | 2,4 | — |
| Zweifach - Ammonium - Kadmiumjodid, farblose Würfel, weniger beständig als das vorige . . . | $2\,NH_4J.CdJ_2.2\,H_2O$ | 0,58 | 0,70 | 8,9 | 1,8 |
| Zweifach-Natrium-Kadmiumjodid, zerfließliche Nadeln . . . . . | $2\,NaJ.CdJ_2.6\,H_2O$ | 0,63 | 0,86 | 10,1 | — |
| Einfach - Kalium - Kadmiumjodid, luftbeständige Kristalle . . . . | $KJ.CdJ_2.H_2O$ | 0,94 | — | — | — |
| Zweifach - Kalium - Kadmiumjodid, luftbeständige Octaëder . . . | $2\,KJ.CdJ_2.2\,H_2O$ | 0,73 | 1,4 | 24,5 | 4,5 |

1) Bei 100° C verlieren sie 2 Mol. aq., bei 200° C alles Wasser. Sublimiertes Bromkadmium bildet wasserfreie Schuppen. Sie kommen (trotz der Anempfehlung Heeses, Phot. Korresp. 1865. S. 301) nicht in den Handel.

Außer den in der Tabelle angegebenen Salze sind noch zu erwähnen:

Bromzink[1]) ($ZnBr_2$), krystallisiert schwierig. Jodzink[2]) ($ZnJ_2$), krystallisiert wasserfrei in Oktaëdern, zersetzt sich an der Luft, wird feucht und gelb. Jodlithium ($LiJ + 3H_2O$), Bromlithium, zerfließlich, unbeständig. Alle sind in Wasser, Alkohol, Äther leicht löslich. Jodkalzium ($CaJ_2$) krystallisiert in wasserhaltigen Nadeln (zersetzlich); ebenso Bromkalzium. In Wasser und Alkohol leicht löslich. — Jodmagnesium ($MgJ_2$) und Brommagnesium ($MgBr_2 + 2H_2O$); beide enthalten Krystallwasser und zerfließen schnell an der Luft.

Von Chlorsalzen lösen sich besonders leicht in Alkohol oder Alkoholäther: Chlorlithium, sicc., das leicht in Alkohol löslich ist, dann Chlormagnesium (kommt wasserfrei [$MgCl_2$] und kristallisiert mit 6 aq vor); 1 T. löst sich in 5 T. Alkohol), Chlorkalzium (wasserfrei: $CaCl_2$ oder krystallisiert mit 6 aq), Chlorzink ($ZnCl_2$, zerfließlich), Chlorstrontium kommt wasserfrei ($SrCl_2$) oder mit 6 Mol. Krystallwasser vor, es löst sich nur in wasserhaltigem, nicht in absolutem Alkohol. Weniger leicht löst sich in Alkohol: Chlorkadmium (krystallisiert: $CdCl.2aq$). Noch weniger: Chlorammonium; so gut wie nicht: Chlornatrium und -kalium. Alle sind aber in Wasser leicht löslich.

Die verschiedenen Metalljodide und Bromide beeinflussen das Kollodium in bezug auf Dickflüssigkeit (Viskosität), Haltbarkeit, Zähigkeit des Häutchens, der Empfindlichkeit, Intensität und Farbe des Bildes. Kadmiumsalze machen es dickflüssig, geben aber ein sehr haltbares Kollodium, Ammonium- und besonders Natriumsalze machen es dünnflüssig und zersetzen sich bald unter Rotfärbung, Kaliumsalze ändern die Konsistenz wenig und sind haltbarer als die beiden letzteren, Zink- und Kalziumsalze machen es dünn und wenig haltbar.

Die Lichtempfindlichkeit, sowie auch die Schnelligkeit, womit sich die nassen sensiblen Kollodiumschichten entwickeln, hängen nicht nur von der Quantität der Jodierung (s. S. 44), sondern auch von der Qualität der Jod- und Bromsalze ab. So z. B. geben Negativkollodien, welche mittels Kalium- oder Kadmium-Kaliumsalzen hergestellt sind, weniger lichtempfindliche Schichten, als Kadmium-Ammonium-Kollodium, oder Lithium- und Strontium-Kollodien (resp. Cd + Li- oder Cd + Sr-Kollodium);

---

1) Bildet mit Ammonium-, Kalium- und Natriumsalzen leicht lösliche Doppelverbindungen ähnlich den Kadmiumdoppelsalzen.

2) Bildet Doppelsalze, ähnlich wie Bromzink.

ja die beiden letztgenannten sind in der Regel (unter sonst gleichen Umständen) sogar noch etwas empfindlicher als die Kadmium-Ammonium-Kollodien. Der Grund dieser Erscheinung dürfte darin liegen, daß die verschiedenen Jodsalze sehr verschieden hygroskopisch sind und beim Verdunsten der jodbromsalzhaltigen Kollodiumschicht mehr oder weniger lang flüssig bleiben. Die Kadmium-Ammonium-Doppelsalze bleiben beim Verdunsten des Kollodiums länger in wässerigflüssigem Zustande als Kaliumsalze und in noch höherem Maße ist das erstere bei Lithium- oder Strontium-Kadmiumjodid der Fall. Sind aber zerfließliche Jodbromsalze unter Zurückhaltung von Feuchtigkeit in der Negativkollodiumschicht vorhanden, so scheint diese wasserhaltige Masse bei der Doppelzersetzung im Negativsilberbade empfindlichere Jodbromsilberschichten zu geben.

Kollodium mit Jodkalium allein [1]) wurde nur in älteren Büchern empfohlen [2]), später nicht für sich allein verwendet [3]). Es färbt sich bald rot (in 2 bis 3 Wochen) und gibt dann unempfindliche, harte Platten. Dasselbe gilt für Jodammonium [4]), welches klare, zarte Bilder gibt, aber sehr unbeständig ist.

Da Bromkalium in Alkoholäther schwer löslich ist, so ist es nicht möglich, mit Kaliumsalzen ein Negativkollodium stark zu bromieren. Viel besser löslich in Alkohol ist Bromammonium.

Sowohl die Kalium- wie die Ammoniumsalze geben recht gut in Alkoholäther lösliche Doppelsalze mit Kadmium- und Zink-Halogenverbindungen, die viel günstiger sind. Dies gilt von Kalium- und Ammonium-Kadmiumjodid, ferner vom Ammonium-Kadmiumbromid. Das aus wässerigen Lösungen krystallisierte Kalium-Kadmiumbromid aber zerfällt mit Äther-Alkohol unter Abspaltung und Ausscheidung des in diesen Lösungsmitteln äußerst schwer löslichen Kaliumbromids, so daß es nicht gelingt, mit Bromkalium eine reichliche Salzung des Kollodiums vorzunehmen, wenn auch die Kadmiumsalze bis zu einem gewissen Grade die Kaliumsalze leichter auflöslich in Kollodium machen.

Natriumsalze scheint zuerst Laborde 1857 versucht [5]) zu haben und Maxwell Lyte verwendete 1861 eine Jodierung

---

1) Man sättigt 1½ Proz. Rohkollodium (Alkoholäther 1 : 1) mit Jodkalium. Es lösen sich ungefähr 0,8 bis 0,9 Proz. Jodkalium.

2) Le Gray schrieb 1852 Jodkalium oder Jodammonium vor („Photographie“ 1852. S. 94), später empfahl er Jodzink („Photographie“ 1854. S. 94).

3) Die geringe Löslichkeit bewog Gaudin schon 1857 zum Aufgeben des Jodkaliums (Kreutzers Jahrber. f. Phot. 1857. S. 135; aus La Lumière 1857. S. 181.)

4) Jodammonium hat Bingham bald nach Le Gray empfohlen (Compt. rend. 1852. Nr. 19). Es arbeitet nicht so kräftig wie Jodkalium, aber schleierlos und ist als Zusatz zu Kollodium seit jeher beliebt.

5) Bull. Soc. franç. 1857. S. 98.

von Jodnatrium mit Jod- und Bromkadmium. Die Natriumkollodien ähneln in ihren Eigenschaften denen mit Kaliumsalzen. Das Jodnatrium ist in Alkoholäther leicht, das Bromnatrium aber schwer löslich. Die Kollodien lassen sich vermöge der leichten Löslichkeit des ersteren stark jodieren[1]), werden aber bald dünnflüssig. Meynier brachte 1866 ein Gemisch von Jodnatrium, Jodkadmium und Bromkadmium als „Bromojodure-Cadmicollodique“ für Porträtphotographie in den Handel[2]).

Kadmiumjodid und -bromid sind besonders wichtig für Negativkollodien, da sie einen unübertroffen günstigen Einfluß auf ihre Haltbarkeit ausüben und namentlich im Gemisch mit den Ammonium-, Kalium-, Lithium- und Strontiumjodiden und -bromiden zu den wichtigsten Chemikalien für die Porträt- und Landschaftsphotographie der sechziger und siebziger Jahre des vorigen Jahrhundert gehörten und sich in der Reproduktionsphotographie, einschließlich der Autotypie mit nassen Kollodiumplatten auch gegenwärtig größter Beliebheit erfreuen.

Kadmiumsalze im Kollodium wurden von Laborde 1853 eingeführt und namentlich Bromkadmium mit Alkalijodiden (z. B. Jodkalium) zu mischen empfohlen[3]), sowie er auch Jodkadmium besonders pries[4]). Kollodium mit Kadmiumsalzen allein schrieb Monckhoven schon 1855 vor[5]), später besonders H. W. Vogel als „Äquivalent-Kollodium“[6]), welches jahrelang haltbar und von allen das beständigste ist; leider machen sie das Kollodium etwas dickflüssig, vertragen wenig Wasser im Kollodium und vermindern die Brillanz, weshalb man die Kadmiumsalze in der Regel mit Ammonium- oder anderen Salzen mischt.

Die von Eder entdeckten Kadmium-Doppelsalze (S. 45) wurden in der Folge mehrfach untersucht, insbesondere von E. Tassilly („Ann. Chim. Phys.“ 1899, S. 107) und H. Großmann (Zeitschr. f. anorg. Chem. 1902, S. 149). Eder

---

1) H. W. Vogels Rezept in seinem Lehrbuch d. Photogr. 3. Aufl. 1878. S. 282; aus Phot. Mitt. 1865. S. 111.

2) Phot. Archiv 1867. S. 17; Phot. Korresp. 1870. S. 111.

3) Laborde und Brebisson versuchten auch $FeBr_2$, $NiBr_2$, $ZnBr_2$, $HgBr_2$, fanden aber $CdBr_2$ am passendsten (La Lumière 1853. No. 29).

4) Laborde zog es der Haltbarkeit wegen dem KJ, NaJ, $NH_4J$, $BaJ_2$, $ZnJ_2$, $Al_2J_6$, $FeJ_2$ vor (Bull. Soc. franç. 1857. S. 98. Kreutzers Jahrber. 1857. S. 265.)

5) Monckhoven, Traité de phot. 1855.

6) Vogel löst 1 g Bromkadmium und 5 g Jodkadmium in 90 ccm absolutem Alkohol auf und mischt 270 ccm 2proz. Rohkollodium hinzu (Vogels Lehrbuch der Phot. 1. und 2. Aufl.).

selbst hatte im Jahre 1876 eine Reihe derartiger Doppelsalze zuerst hergestellt und genau studiert und die Resultate seiner Untersuchungen in der „Phot. Korresp." (1876, S. 83; auch enthalten in „Phot. Mitt.") publiziert, da die Doppelsalze Wichtigkeit für die Herstellung von jodiertem Negativkollodium besaßen.

Großmann bestätigte in seinen Untersuchungen über Kadmiumdoppelsalze Eders Befunde. In seiner Abhandlung Fußnote 1 ist jedoch irrtümlich erwähnt, daß die Abhandlung von P. Wesselsky analytisch bearbeitete wurde, was unrichtig ist, weil der chemisch-analytische Teil auch von Eder bearbeitet worden war. (Zeitschr. f. anorganische Chemie 1903, S. 412; Jahrb. d. Phot. 1904, S. 479). — Die von Eder zuerst ermittelten chemischen Formeln dieser Kadmiumdoppelsalze sind in der Tabelle oben enthalten.

Das von Eder angegebene Doppelsalz-Kollodium bestand aus 7 g Jodkadmium, 3,2 g Jodammonium und 1,2 g Bromammonium gelöst in 175 ccm Alkohol, wovon ein Volumen mit 3 Volumen 2%igen Rohkollodium vermischt wurde. Das Kollodium entsprach sehr gut und wurde 1876 in großen Porträtateliers Wiens (Gertinger, Margarethenstraße; Dr. Szekely, Opernring; Viktor Angerer, Theresianumgasse usw.) eingeführt, und ging in viele Lehrbücher der Photographie über (teils mit, teils ohne Quellenangaben). Später verschwand es (mit dem Auftauchen der Gelatine-Trockenplatten) aus dem Atelierbetrieb der Porträtphotographen, wurde aber von Reproduktionsanstalten verwendet, insbesondere für Zwecke der Autotypie, weil es in den Raster-Negativen bei richtiger Entwicklung kräftige Spitzlichter in den Punkten aufsetzt.

Dieses Doppelsalz-Kollodium Eders wurde nach 1876 erfolgter Publikation und nach seinem Buch „Über nasses Kollodiumverfahren" (samt den Verstärkungsmethoden) an der von Eder organisierten Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien eingeführt und hat sich dauernd bewährt; sie werden oft als „Kollodiumrezepte der Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt" in der Fachliteratur zitiert, sind aber auf die oben erwähnten Veröffentlichungen zurückzuführen. Am gebräuchlichsten sind Gemische von Kadmiumsalzen mit Ammoniumsalzen. Am besten ist es, wenn die Gemische sich der Zusammensetzung eines der von Eder angegebenen Doppelsalzes nähern, z. B. Ammonium-Kadmiumjodid und -bromid. Sie geben ein Optimum an Haltbarkeit und Empfindlichkeit, während ein Überschuß von Ammoniumsalzen die Haltbarkeit beeinträchtigt.

Lithiumsalze wurden wohl zuerst von Schnauss (im „Phot. Archiv." 1860. S. 62) empfohlen und Lithiumkollodium damals besonders von Liesegang in den Handel gebracht; sie arbeiten mit Kadmiumsalzen kombiniert gut, sind aber nicht sehr beständig. Man verwendete Lithiumsalze zu „Rapidkollodium", denn sie machen

das Negativkollodium (für Halbtonbilder) ein wenig empfindlicher als Kadmiumammoniumsalze, jedoch weniger haltbar. Eine gute Vorschrift für Lithiumkollodium ist folgende: 6 g Jodlithium, 3 g Jodammonium und 1,2 g Bromammonium werden in 175 ccm Alkohol gelöst und 1 Vol. dieser Lösung mit 3 Vol. Rohkollodium (2 %) vermischt (Eder, 2. Aufl. dieses Buches. 1897. S. 216).

Lithiumsalze sind ziemlich teuer.

Trotzdem kam man 1925 wieder auf Lithium-Kollodien für Strichreproduktionen und für Autotypie zurück.

W. T. Wilkinson (Le Procédé. 1925. S. 56) empfiehlt für Strichreproduktionen:

| | |
|---|---|
| Kollodiumwolle | 25 g |
| Alkohol | 250 ccm |
| Äther (spez. Gew. 0,720 0,725) à | 500 ccm |

Dazu kommen:

| | |
|---|---|
| Alkohol | 250 ccm |
| Jodlithium | 6,85 g |
| Jodammonium | 2,3 g |
| Chlorkadmium | 1,7 g |

Man läßt es mindestens eine Woche lang stehen und klären und fügt ein wenig Jodtinktur zu, um das Kollodium zu röten. Dieses Kollodium ist nur 2 Monate haltbar und wird dann sehr dünnflüssig und die Schichte mürbe; für Autotypie wird in obiger Vorschrift eine andere Jodierung empfohlen:

| | |
|---|---|
| Alkohol | 250 ccm |
| Jodlithium | 4,6 g |
| Jodammonium | 3,4 g |
| Bromlithium | 3,4 g |

Nach dem Mischen mit Kollodium läßt man 8 Tage stehen, fügt etwas Jodtinktur bis zur Rötung zu und verwendet dieses Kollodium zwei Tage später.

Strontiumsalze wurden im Negativkollodium von Paul E. Liesegang (Phot. Archiv. 1869. S. 74) empfohlen; er verwendete Jodstrontium, gemischt mit Jod- und Bromkadmium. Das Strontiumkollodium ist sehr empfindlich und gibt sehr schleierlose kontrastreiche Negative, weshalb man in neuester Zeit zur Herstellung von Rasternegativen für Autotypie wieder auf dasselbe zurückkam. Eine gute Vorschrift von Eder ist die folgende: 10 g Strontiumjodid und 1,8 g krystallisiertes Kadmiumbromid werden in 250 ccm Alkohol gelöst und filtriert. Hiervon wird 1 Vol. mit 3 Vol. 2proz. Rohkollodiums vermischt (Eder, Phot. Korresp. 1895. S. 167). Manche Kollodien, welche nicht genügende Konsistenz besitzen, vertragen diese starke Salzung mit Jodstrontium nicht, sondern geben im Silberbade Andeutungen von marmorartigen Flecken; in diesem Falle fügt man Rohkollodium zu oder vermischt das Strontiumkollodium mit gleichen Teilen von Eders „Kadmium-Ammo-

nium-Kollodium für Halbtonreproduktionen“ (s. S. 49). — Man hat auch Chlorstrontium zum Autotypie-Kollodium zugesetzt (s. S. 67).

Zinksalze (Jod- und Bromzink) bewährten sich nicht im Negativkollodium des nassen Verfahrens. $ZnJ_2$ und $ZnBr_2$ waren anfangs von Le Gray (1854) empfohlen, später von Mayall (1855), Liébert („Photographie en Amérique“ 1878). Sie gaben wenig haltbare Kollodien. Im Bromsilberkollodium aber wirkt Bromzink, nebst Chlorzink, gut (s. S. 273).

Für Negativkollodien versucht, aber später in der Praxis nicht angewendet oder wieder aufgegeben wurden die Jodide oder Bromide von Nickel [1]), Barium [2]), Magnesium [3]), Kalzium [4]), Aluminium [5]), Eisen [6]).

Arsensalze [7]), organische Jodierungssalze [8]) konnten sich gleichfalls nicht Bahn brechen.

---

1) S. Note 3 auf Seite 48.

2) Wenderoth, Kreutzers Zeitschr. f. Phot. 1860, Bd. 1, S. 46. Laborde hatte $BaJ_2$ schon 1857 als sehr zersetzlich erkannt.

3) Brommagnesium von Belitzki 1858 (Horns Journ. Bd. 10, S. 31) empfohlen; $MgJ_2$, $MgBr_2$ und $NH_4Br$ von Mayall, Heichen u. A. anfangs empfohlen, von Mayall später (1860) verworfen (Horns Journ. Bd. 13, S. 76).

4) Bromkalzium von Berry empfohlen (Horns Journ. 1855. Bd. 4, S. 47); $CaJ_2$ neben Cd- und Na-Salzen von Köhnke (Bühlers Memorial. 1868) usw.

5) Jodaluminium versucht von Laborde (Bull. Soc. franç. 1857. S. 98. Kreutzers Jahrber. 1857. S. 267); Jod- und Bromaluminium von Draper (Kreutzers Jahrber. 1857. S. 270) u. a.

6) Sowohl Eisenchlorid als -jodür lösen sich in Alkohol. Jodeisen wurde zuerst von Wood 1844 in der Papierphotographie angewendet (s. d. Band S. 51). Brebisson (ibid.), Weiler (1857, Horns Journ.) u. A. setzten es dem Jodkalium-Kollodium als Beschleuniger zu. — Aber nur anfangs wirkt Eisenjodür als Beschleuniger, es reduziert bald das Silberbad (Hardwich) und macht das Kollodium gallertartig (Couillard, Kreutzers Jahrber. 1856. S. 174). — Bromeisen fand Monckhoven ganz untauglich (Horns Journ. 1858. S. 17); auch Schnauß verwarf die Eisensalze im Kollodium.

7) Kingsley in Paris setzte anfangs der fünfziger Jahre als Beschleuniger Arsenjodid und -bromid zum Jodsalzkollodium (Martin's Handb. d. Phot. 1857. S. 215). Sutton fand, daß dadurch die Bilder kräftiger, die Farbe des reduzierten Silbers schwärzer wurde (Phot. Notes. 1860. S. 157. Kreutzers Zeitschr. Bd. 3, S. 10). Das Kollodium verdirbt damit bald.

8) Babo schlug 1855 Jodtetraäthylammonium im Kollodium vor (Poggendorffs Annal. Bd. 97 [173], S. 499); Hardwich fand es sehr beständig. Monckhoven versuchte 1860 Jodoktyl ohne, Jod- und Bromäthylamin aber mit Erfolg (Phot. Arch. 1861. S. 72) und brachte solches Kollodium gemischt mit Cd-Salzen 1873 in den Handel (Phot. Korresp. 1873. S. 125), gab es später aber selbst auf. — Jodwasserstoffsaures und bromwasserstoffsaures Anilin sind ohne Nutzen (Eder und Tóth, Phot. Korresp. 1877. S. 9).

---

## ZEHNTES KAPITEL.

# WIRKUNG VON FREIEM JOD ODER BROM IM NEGATIVKOLLODIUM.

Freies Jod im Kollodium ändert dessen Eigenschaften in charakteristischer Weise. Es färbt dasselbe blutrot, drückt die Empfindlichkeit der Platte herab, bewirkt aber größere Klarheit und vermehrt die Kontraste. Diese Wirkung wurde schon von Le Gray (1852), Belloc (1854) u. a. erkannt und Gaudin[1]) wies 1855 darauf hin, daß Salpetersäure im Negativ-Silberbade im ähnlichen Sinne wirkte [2]). Man setzt besonders für schön transparente Bilder, z. B. Glaspositive, sowie für Reproduktionen von Kupferstichen, welche sehr klare Schwärzen haben sollen, zum gewöhnlichen Negativkollodium einige Tropfen alkoholischer Jodtinktur (bis zur dunkelgelben oder gelbroten Farbe) zu. 3 bis 4 Tropfen konz. Salpetersäure pro Liter Negativkollodium wirken ähnlich, indem sie rasch Jod frei machen; Eisessig wirkt ähnlich, aber weniger energisch[3]).

Freies Brom wirkt ähnlich wie Jodtinktur, weil es aus den Jodiden Jod frei macht[4]); auch Zusatz von ein wenig Bromwasserstoffsäure zum Negativkollodium bewirkt Klarheit der Negative[5]).

---

1) Horns Phot. Journ. 1855. S. 84.

2) In der Tat macht Jod, sowie es mit Silbernitrat zusammenkommt, Salpetersäure frei.

Die Reaktion von Jod auf Silbernitrat (im Silberbade) erfolgt nach der chemischen Gleichung:

$6\,AgNO_3 + 6\,J + 3\,H_2O = 5\,AgJ + AgJO_3 + 6\,HNO_3$. D. i. Silbernitrat, Jod, Wasser, Jodsilber, Silberjodat, Salpetersäure.

3) Von Brebisson empfohlen. — Wilde schlug den Zusatz von einigen Tropfen folgender Lösung vor: 1 T. Eisessig, 1 T. Alkohol, ½ T. Jod. (Phot. Mitt. 1869. S. 27).

4) Vergl. Eder (Phot. Korresp. 1878. S. 211; 1879. S. 132.) — Pascalis setzte dem Negativkollodium 1854 „bromierten Äther“ zu (Horns Journ. Bd. 2, S. 26); Barié reines Brom (Kreutzers Jahrber. 1856. S. 69), ebenso Keith (Kreutzer's Jahrber. 1857. S. 131); Liébert (Phot. en Amérique. 1878. S. 453) und Wilde (Phot. Korresp. 1879. S. 110) „bromierten Alkohol“ d. i. 1 T. Brom und 8 T. Alkohol.

5) Simpson, Brit. Journ. Bd. 7, S. 22. Kreutzers Zeitschr. 1860. S. 6.

## ELFTES KAPITEL.

# VERSCHIEDENE ZUSÄTZE ZUM NEGATIV-KOLLODIUM.

Viele Substanzen wurden dem jodierten Negativkollodium zugesetzt, entweder als „Beschleuniger“ oder als Mittel zur Vermehrung der Intensität, Klarheit usw. Es sind zu nennen: Essigsaures Natron[1]), essigsaures Blei, salpetrigsaures Blei, salpetrigsaures Kali oder Natron, Chlorplatin, Bromgold, Chlorgold, Gallussäure, Tannin, phosphorigsaures Kali sowie unterphosphorigsaures Natron, salpetersaures Uranoxyd, Jodstickstoff, Harnstoff, Kreosot, Aldehyd, Chloroform, Jodoform, Chloralhydrat, Glyzerin, Zucker, essigsaures Morphin, Lebertran, Benzin, Hellenin, Terpenol, Anilin, Kampher, Seife, fettsaures Silberoxyd, Karbolsäure, Glyzyrrhizin, Nelkenöl, Harz gekocht mit Ammoniak, alkoholische Wachslösung oder Keroleïn, Guttapercha. Über Nitroglukose s. S. 15. — Alle diese Zusätze[2]) haben bei ihrer Anwendung in die Praxis meistens unregelmäßige Resultate gegeben und mehr Schaden als Nutzen gebracht.

Der Zusatz von Farbstoffen in das Negativkollodium für das nasse Kollodiumverfahren hat den Zweck, farbenempfindliche (orthochromatische) Schichten herzustellen und zu diesem Zwecke haben sich Eosinfarben gut bewährt (s. orthochromatisches Kollodiumverfahren). Die zu anderen Zwecken früher vorgeschlagenen Färbungen des Kollodiums[3]) haben sich nicht bewährt.

---

1) Macht das Bild rasch erscheinen (Parr, Horns Journ. 1846. Bd. 6, S. 40. Heinleins Photographikon. 1864. S. 63) und wurde von Dr. Heid zu seinem in den siebziger Jahren beliebten „Wiener Momentkollodium“ zugesetzt.

2) In der 1. u. 2. Auflage dieses Buches wurden alle diese Zusätze mit Literaturquellen angegeben; sie haben aber kaum aktuelles Interesse.

3) Die Idee, Kollodium zu färben, hatte zuerst Milton Sanders, welcher mit Kurkuma das Kollodium gelb färbte (sogen. Xantho-Kollodium), um die Schicht photographisch undurchsichtbar und die Bilder zarter zu machen (Kreutzers Zeitschr. 1861. Bd. 3, S. 106). — Anilinrot wollten Aitken (Phot. Mitt. Bd. 11, S. 18) und Cooper dem Kollodium als Mittel gegen Lichthöfe zusetzen (s. Bd. II. S. 59); Eosin wurde von Waterhouse (Phot. Mitt. 1876 Bd. 13, S. 16) zuerst versucht, Methylviolett von Scotellari zu $^5/_{100}$ pro Mille zugesetzt (Phot. Mitt. Bd. 14, S. 208); Eosin macht Bromkollodien grünempfindlich, Methylviolett ist wirkungslos (E.).

## ZWÖLFTES KAPITEL.

# ÜBER DAS PHOTOGRAPHISCHE VERHALTEN VON JOD-, JODBROM- UND JODCHLORKOLLODIUM.

Im nassen Kollodiumverfahren mit Silberbad und Entwicklung mit Eisenvitriol werden meistens Jodbromkollodien verwendet.

In den Anfangszeiten des Kollodiumverfahrens bis Ende der fünfziger Jahre salzte man die Negativkollodien nur mit Jodsalzen, bis man in der Praxis der damaligen Porträtphotographie fand, daß Gemische von Jod- und Bromsalzen größere Gesamtempfindlichkeit und mehr Details in den Schatten geben, weicher arbeiten, und weniger zu Solarisation neigen.

Auch die neuere Reproduktionstechnik bedient sich bei der Herstellung von Autotypienegativen des Jodbromkollodiums mit Eisenvitriolentwicklung ohne wesentliche Änderung der alten Arbeitsschriften der älteren Photographie.

Reine Jodsalzkollodien werden nur mehr ab und zu zur Reproduktion von Strichzeichnungen in photolithographischen Anstalten usw. verwendet, wo man auf Klarheit und Kraft, aber nicht so sehr auf Empfindlichkeit Wert legt; man vermischt sie wohl auch mit Chlorsalzen, aber diese haben nebensächliche Bedeutung.

Reine Bromsalzkollodien werden im nassen Kollodiumverfahren mit physikalischer Entwicklung (Eisenvitriol) nicht verwendet: sie geben flaue, kraftlose Negative und silbern sich im Silberbade sehr langsam [1]). Nur im orthochromatischen Bromsilber-Eosinsilber-Verfahren hat man vorübergehend reine Bromsalzkollodien bei Gemäldereproduktionen benützt, was keine nachhaltige Bedeutung errang, wie später beschrieben werden wird.

---

1) Laborde versuchte 1853 reines Bromkollodium (Lumière. 1853. S. 29). Desgleichen Berry (1854; Dinglers Journ. Bd. 131, S. 467; Bd. 132, S. 79); Sutton (Phot. Archiv. 1871. S. 84) u. a. Es wurde niemals in der Praxis angewendet, weil es keine Brillanz gibt.

Prüft man Jod- und Jodbromkollodien sensitometrisch und konstruiert in der gegenwärtig üblichen Art die „Schwärzungskurve“, so ergibt sich, daß reine Jodsalzkollodien einen geringeren Schwellenwert besitzen und eine steil ansteigende Schwärzungskurve, die rasch zu intensiver Schwärzung ansteigt und die Lichter kräftig deckt, während Jodbromkollodien eine größere Empfindlichkeit zeigen, die Schwärzungskurve mit guter Gradation der Mitteltöne ansteigt und in den Lichtern sowohl, wie in den Schatten weit bessere Modulation aufweist. Man erkannte diese Sache schon in den sechziger Jahren des vorigen Jahrhunderts und sagte, daß „Jodbromsilber empfindlicher für schwache Lichtstrahlen“ als Jodsilber ist.

Mitunter werden Chloride zum Jodkollodium zugesetzt.

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß man mitunter Chlorkalzium zu Jodkollodium zusetzte („Jodchlor-Kollodium“) und für kartographische Reproduktionszwecke im ehemaligen k. k. militär-geographischen Institut in Wien durch Jahrzehnte verwendete. Das Reproduktionskollodium bestand aus 500 ccm Äther, 400 ccm Alkohol, 15,6 g Kollodiumwolle, dazu 7,8 g Jodkalium, 4,7 g Jodammonium und 1,6 g Chlorkalzium gelöst in 100 ccm Alkohol (Volkmers Technik der Reproduktion. 1880, aus „Mitteilungen über Gegenstände des Artilleriewesens“; ferner frühere Auflagen dieses „Handbuches“). Es arbeitet sehr kontrastreich, jedoch ist das Chlorkalzium darin kaum von Wirkung. Über Chlorstrontium s. S. 67, über Chlorkadmium S. 50.

Fluorsalze wurden in der irrigen Voraussetzung dem Kollodium zugesetzt, daß Fluornatrium und Silbernitrat Fluorsilber bilden, was nicht der Fall ist [1]; man glaubte in den Fluorsalzen einen Beschleuniger gefunden zu haben [2], jedoch scheint dies bloß der meistens vorhandenen alkalischen Reaktion der unreinen Fluoride zuzuschreiben zu sein.

Zyansilber ist ohne Nutzen, desgleichen Lösungen von Bromsilber in Zyankalium [3].

---

1) G. Wolfram zeigte, daß beide unverändert nebeneinander bestehen (Phot. Mitt. 1879. Bd. 16, S. 32).

2) Bingham, Blanquart, Hunt u. a. (vergl. Martins Handb. d. Phot. 1857; Schnauß, Phot. Nachschlagebuch).

3) In den fünfziger Jahren öfters empfohlen, z. B. Laborde (Horns Phot. Journ. 1854. Bd. 2, S. 20).

## DREIZEHNTES KAPITEL.

# ÜBER DIE QUANTITÄT DER JOD-BROMSALZE IM NEGATIVKOLLODIUM.

Mit der Quantität der Jod-Bromsalze im Negativkollodium steigt bis zu einer gewissen Grenze (nämlich 1½ bis 2,2 Proz. der Salze) die Empfindlichkeit. Darüber hinaus arbeitet das Negativkollodium (mit 1½ bis 2 Proz. Pyroxylin) nicht empfindlicher, sondern intensiver aber unempfindlicher und überdies geben zu stark gesalzene Negativkollodien marmorartige Flecken im Silberbade, weil die Kollodiumhaut die allzu reichliche Jodsilbermenge nicht festzuhalten vermag; in diesem Falle muß man Rohkollodium zusetzen oder zähflüssigeres Kollodium verwenden. Im allgemeinen verträgt Kollodium mit 1½ % Pyroxylin 2 % Ammomium-Kadmium-Doppelsalz und 2,2 Proz. Kadmiumsalze (Eder und Tóth[1]); dickes und pyroxylinreiches Kollodium jedoch mehr (H. W. Vogel, Zettnow[2]). Salzarme Kollodien geben zartere, dünnere Bilder.

Die in der photographischen Praxis mit gutem Erfolge verwendeten Vorschriften zur Herstellung guter Negativkollodien sind auf Seite 66 beschrieben.

1) Phot. Korresp. 1876. S. 98.
2) H. W. Vogels Lehrb. d. Phot. 3. Aufl. 1878. S. 131.

## VIERZEHNTES KAPITEL.

# DIE SELBSTZERSETZUNG VON JODIERTEM NEGATIVKOLLODIUM UND DIE RESTAURATION DESSELBEN.

Das jodierte Kollodium ändert sich je nach der Natur der angewendeten Salze binnen einigen Wochen bis mehreren Monaten. Die farblose Flüssigkeit wird gelb und allmählich rot; die damit präparierten Platten sind weniger empfindlich und arbeiten härter, kontrastreicher, geben gute Strichreproduktionen, sind aber für zarte Halbtonbilder dann weniger brauchbar. Mit der Zeit wird das Negativkollodium dunkelrot, wird dünnflüssig und gibt mürbe, wenig widerstandsfähige Schichten, indem die Zersetzung sich auch auf das Pyroxylin selbst erstreckt.

Frisches Negativkollodium, welches durch Jodzusatz rot gefärbt wurde, wirkt nicht identisch wie altes, welches freiwillig rot geworden ist. In letzterem sind nämlich außer freiem Jod noch Zersetzungsprodukte des Pyroxylins organischer Natur vorhanden, welche das Silberbild mehr schwärzlich färben und intensivere Negative verursachen [1]). Die Veränderungen im alten Jodsalz-Kollodium sind kompliziert und untenstehende Note hebt das Wichtigste hervor [2]).

Altes, rot und sauer gewordenes Jodbrom-Kollodium, welches hart und unempfindlich arbeitet, ist am besten bei Seite zu stellen, indem durch alle Restaurierungsmittel das alte Kollodium niemals die Empfindlichkeit und Zartheit eines frisch jodierten erreicht. Eine teilweise Restaurierung kann erreicht werden durch Mischen mit ganz frischem Jodbrom-Kollodium, Zyankalium [3]), Ammoniak [4]), Natrium-

---

1) Diese Erscheinung beobachtete schon Hardwich 1850 (Kreutzers Jahrber. 1856. S. 172. Journ. Phot. Soc. London. 1856. S. 201).

2) Jodsalzhaltiges Kollodium wird mit der Zeit unter Jodausscheidung rot: 1. Wenn das Pyroxylin oder der Äther sauer waren; 2. Wenn das Kollodium, namentlich in halbvollen Flaschen, im Lichte steht und der Äther „ozonisiert". 3. Die Hauptursache ist die Wechselwirkung von Jodkalium usw. mit Pyroxylin, wobei das letztere Salpetersäure abgibt und Kaliumnitrat, Jod, ein stickstoffärmeres Pyroxylin (z. B. wie Verfasser fand, den Stickstoffgehalt um 1 bis 2 Proz vermindert) erzeugt, welches dünnflüssiger ist und mürbere Schichten gibt, wobei als Nebenprodukt humusartige in Wasser lösliche organische Substanzen entstehen, welche ammoniakalische Silberlösung und alkalische Kupferlösung reduzieren und denen ähnlich sind, welche beim Digerieren von Pyroxylin mit Ätzkali entstehen (s. Seite 11 und 12).

3) Zusatz von ein wenig gepulvertem Zyankalium und Schütteln bis zur Entfärbung (Halleur, Kunst d. Phot. 1853. Lindner, Phot. Mitt. 1870. Bd. 7, S. 29 u. a.).

4) Horns Phot. Journ. 1854. Bd. 1, S. 5, 38 und 40.

karbonat [1]), Natriumbikarbonat[2]), Kokosnußseife [3]), Jodkadmium-Ammoniak [4]), Morphin [5]). Am besten aber außer Zyankalium wirkt die Behandlung mit Kadmium- [6]) oder Zinkblech, weniger gut Silberfolien [7]), noch weniger Quecksilber [8]) und Kalomel [9]).

Alkalien, wie Ammoniak [10]), Ätzkali [11]), Ätzkalk [12]) wirken entgegengesetzt den Säuren als „Beschleuniger"; sie bewirken das rasche Entwickeln des Bildes, aber meistens Schleier. Sie wurden meistens zu altem rot und sauer gewordenem Kollodium gegeben [13]), aber mit wenig Erfolg.

---

1) Spiller (Phot. Archiv. 1864. S. 61). Mariot, Wilde u. a. Zusatz einiger Tropfen Natriumkarbonat-Lösung oder des -Pulvers.

2) Liesegang (Phot. Archiv. 1864. S. 97). Celis (Phot. Mitt. Bd. 7 S. 29). Die Wirkung des Bikarbonats ist erst nach zwei bis acht Tagen sichtlich. Kadmiumblech wirkt rascher (Carey Lea, Phot Archiv. 1865. S. 335).

3) Weyner, Phot. Mitt. Bd. 3, S. 244.

4) Dargestellt aus $CdJ_2$ und $NH_3$ (Sentek).

5) Cocco empfahl ein Gemisch von Morphin, Kadmiumkarbonat und Ameisensäure! (Phot. Archiv. 1867. S. 19).

6) Empfohlen von Lyte (Horns Phot. Journ. 1855. S. 6), später von Gaudin, Hardwich, H. W. Vogel u. a. Man legt Kadmiumblech so lange in das rote Kollodium, bis es entfärbt ist.

7) Gleichfalls von Lyte empfohlen; s. vorige Note.

8) Von Crookes 1855 vorgeschlagen (Polytechn. Zentralbl. 1855. S. 174. Kosmos. Bd. 5, S. 347).

9) Hardwich (Manual d. phot. Chemie 1863).

10) Clemons (Phot. Archiv. 1865. S. 335, aus Philadelphia Phot.).

11) Einige Tropfen pro 100 ccm (Le Gray 1852, Laborde, Horns Journ. 1854. Bd. 2, S. 55), Belloc, Montizon, u. a.

12) Phot. Archiv. 1860. S. 166. Piard, ibid. 1864. S. 84.

13) Le Grice, Vicker (Phot. Archiv. 1860. S. 26, 60 und 83).

## FÜNFZEHNTES KAPITEL.

# DURCHFÜHRUNG DES NASSEN KOLLODIUMVERFAHRENS ZUR PRAKTISCHEN VORBEREITUNG DER GLASPLATTEN.

Die Glasplatten, welche für das nasse Kollodiumverfahren benutzt werden, müssen aufs beste gereinigt und poliert werden.

Das Polieren muß so vollkommen ausgeführt werden, daß die Platten den Hauch gleichmäßig annehmen, sonst treten Putzstreifen im Bilde hervor — und zwar im nassen Kollodiumverfahren viel leichter als im Emulsionsverfahren.

Das Reinigen der Glasplatten, welche bereits einmal verwendet und lackiert waren oder Gelatinereste tragen, geschieht durch Einlegen derselben in eine Lösung von 1 Teil Soda in 4 Teilen Wasser während 24 Stunden oder in schwacher Ätznatronlösung (bei unlackierten Platten entfällt die Behandlung mit Soda), worauf man sie gut abspült und eventuell in verdünnte Salpetersäure legt; oder man reibt sie mittels eines Bauschens von Leinwand mit einer Mischung von Salpetersäure und gleichen Teilen Wasser ab. Danach wird die Platte mit Wasser gut abgespült und jede Platte mit einem fettfreien Handtuche (mit Sodalösung ausgekocht) gut abgerieben und getrocknet. Es folgt dann das Polieren der Platten, welches mittels eines dünnen Breies von Schlämmkreide und schwachem Alkohol, Tripel oder Polierrot oder dgl. geschieht; sehr gut ist auch Zusatz von Ammoniak zum Poliermittel.

Die bestens gewaschenen, mit Sodalösung gereinigten oder mit Salpetersäure (1:2 bis 1:4) gebadeten oder abgeriebenen, oder mit dem von Carey Lea (1866) zuerst vorgeschlagenen geruchlosen Gemisch von 30 g Kaliumbichromat, 500 ccm Wasser und 30 ccm konz. Schwefelsäure (etwa 12 Stunden) gebadeten Platten werden neuerdings gewaschen und dann poliert, bis sie in trockenem Zustande den Hauch gleichmäßig annehmen. — Schließlich werden sie mit reinen Leinentüchern auf beiden Seiten trocken gerieben.

SLUB
Wir führen Wissen.

Schließlich ist Abreiben der Platten mit sehr schwacher alkoholischer Jodtinktur zu empfehlen, weil danach die Platten in der Regel reinere Schichten geben.

Die gereinigten Platten sollen vor der Verwendung poliert werden.

Die scharfen Kanten und Ecken der neu geschnittenen Glasplatten pflegt man abzuschleifen, damit sie nicht die Glasur der Porzellanschalen usw. beschädigen.

Abb. 8 veranschaulicht das Abrändern der Kanten mit dem Schleifsteine, Abb. 9 das Abschleifen auf einer Metallplatte mit Schmirgel.

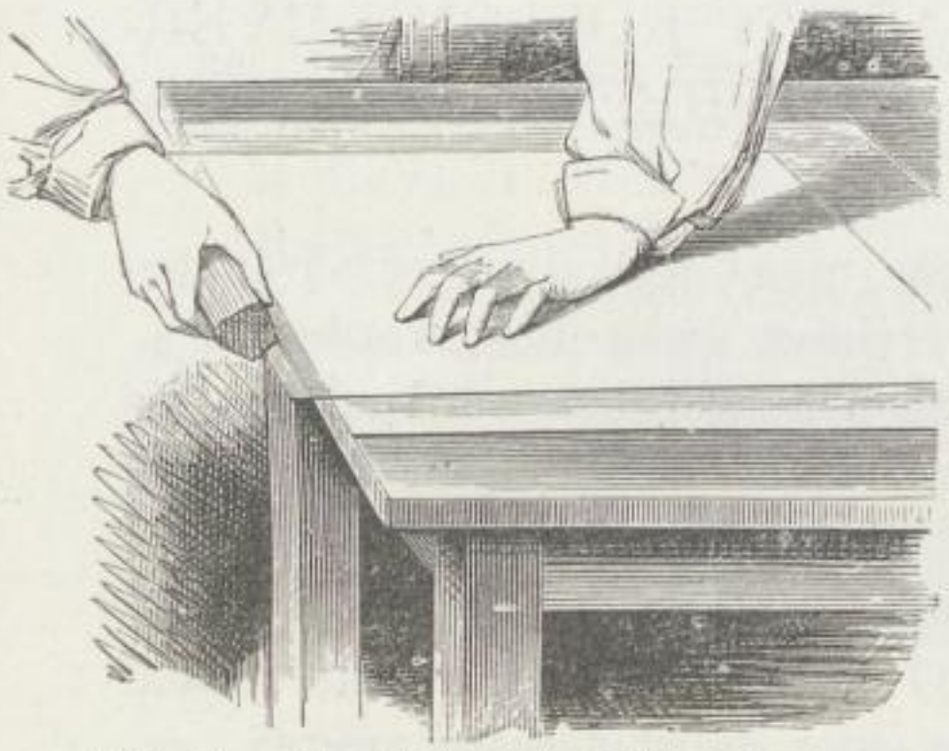

Abb. 8. Abschleifen der Glassplatten.

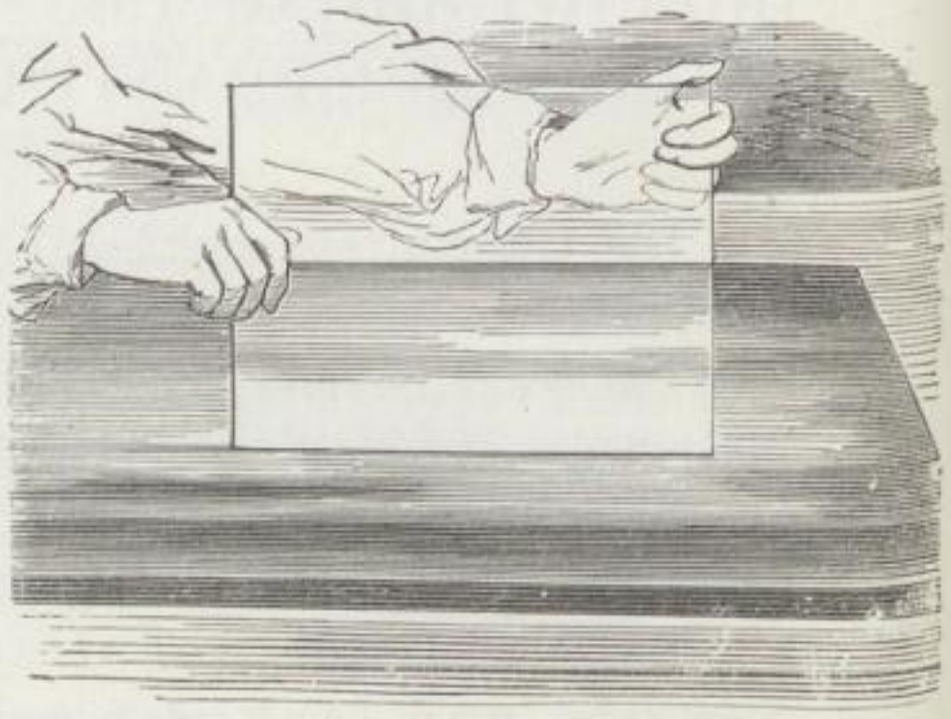

Abb. 9. Abschleifen der Glasplatten.

Das Polieren der Glasplatten geschieht in folgender Weise:

Man pflegt die vorgeputzten Platten auf ein flaches Brett oder einen Putzrahmen zu legen, einige Tropfen starken Ammoniaks darauf zu gießen und mittels eines reinen mit Soda (nicht mit Seife) gewaschenen Handtuches zu reiben. Nachher reibt man mit einem anderen trockenen Handtuche nach, man haucht alsdann die Platten an; wird der Hauch überall gleichmäßig angenommen, so ist die Platte gut. Andere verwenden mit Erfolg Alkohol und Ammoniak, wie z. B. Belloc schon im Jahre 1856[1]).

Zum Polieren benutzen Manche Tripel und Alkohol oder Tripel, Alkohol und etwas Ammoniak; geschlämmte Kreide ist ein noch sanfteres Poliermittel als Tripel.

Man gibt in eine weithalsige Flasche ein Gemisch von Tripel, Alkohol und Ammoniak in solchen Verhältnissen, daß sich ein nicht allzu fester Brei bildet. Die Flasche wird mit einem Kork

1) Horns Phot. Journ. 1856. Bd. 6, S. 60.

verschlossen, der mit einer an beiden Seiten offenen Röhre versehen ist (Abb. 10).

Man bringt einige Tropfen dieses Gemisches auf die Glasplatte und reinigt dieselbe mit einem Stückchen Seidenpapier, indem man von der einen Ecke zur anderen kreisförmig darüber hinfährt.

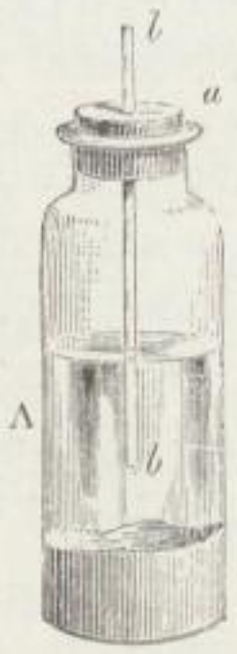

Abb. 10. Poliergemisch.

Wenn man glaubt, hinlänglich gerieben zu haben, entfernt man den Tripel mit einem trockenen Tuche und nimmt die Glasplatte aus dem Putzbrettchen. Nun wird sie von hinten und an den Seiten abgewischt und auf eine Lage Papier gelegt, wo man sie mit Damhirschleder, Rehleder oder vollkommen trockener Leinwand abreibt[1]).

Zum Polieren bedient man sich der Ballen von Leinwand oder Leder. Empfehlenswert ist die in Abb. 11 abgebildete Form. Eine mit Knopf versehene gedrechselte Holzscheibe wird mit gut gewaschenen Rehlederscheiben zwei bis dreifach belegt und schließlich mit reiner in Soda gewaschener Leinwand, eventuell mit Leder überzogen[2]).

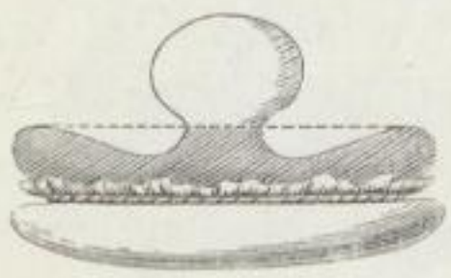
Abb. 11. Putz-Ballen.

Um die Glasplatte während des Polierens festhalten zu können und dabei die ganze Oberfläche frei zu lassen, bedient man sich des Putzrahmens (Abb. 12) oder Putzbrettes (Abb. 13).

In Abb. 12 ist der Rahmen *B* mittels der Schraube *D A* beweglich; das Glas *C* wird durch Anziehen der Schraube eingeklemmt. Das Putzbrett in Abb. 13 besteht aus einem Brettchen mit Spalt (*A B*), welches in *B* eine Leiste hat, woran die Glasplatte gelegt wird, die durch ein bewegliches Stöckchen (*e*) mit Feder (*f*) festgestellt werden kann. Die Leiste (*B*) und die Hemmung (*e*) sollen dünner als die Glasplatte sein (Monckhoven).

Es wurden auch Maschinen zum Putzen (Polieren) von Glas- oder Silberplatten konstruiert. Eine solche Putzmaschine war z. B.

---

1) Statt Tripel wurde auch gebrannte Magnesia und Benzin empfohlen (Joy, Horns Phot. Journ. 1862. Bd. 18, S. 80). Geschlämmte Infusorienerde (Kieselgur), welche ebenfalls mit Wasser angefeuchtet zum Putzen von Glasplatten empfohlen wurde (Phot. Mitt. 1876. Bd. 13. S. 35), ebenso von Stolze empfohlen (Phot. Wochbl. 1893, S. 90), ist aber zu diesem Zwecke sehr schlecht verwendbar, da sie die Platten zerkratzt und matt schleift.

2) Bühler, Atelier und Apparat des Photographen. 1869. S. 268.

in der Pariser Gewerbeausstellung 1859 von Delezenne ausgestellt[1]).

Häufig wendet man jedoch eine sog. Vorpräparation der gereinigten Platten an. Der Zweck derselben ist 1. das Entstehen von Putzstreifen usw. bei mangelhaft geputzten Platten zu vermeiden und 2. das bessere Anhaften des Kollodiumhäutchens am Glase zu bewirken, welches mitunter beim langen Entwickeln und Verstärken herunterschwimmt.

Hierher gehört:

1. Das Bestreichen der Ränder der geputzten Platte mit Kautschuklösung, um das Herunterschwimmen der Schicht zu verhindern.

2. Gut wirkt das Übergießen der Platte mit sehr dünner

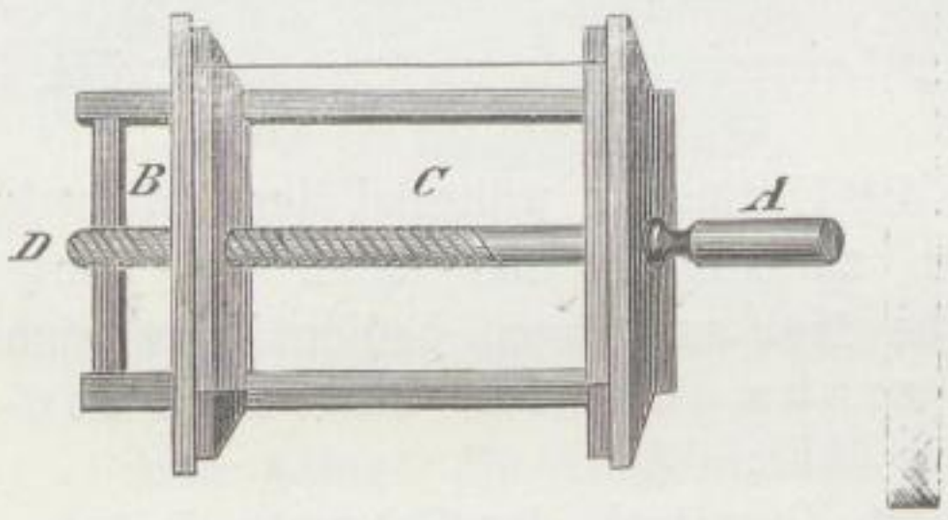


Abb. 12. Putzrahmen.

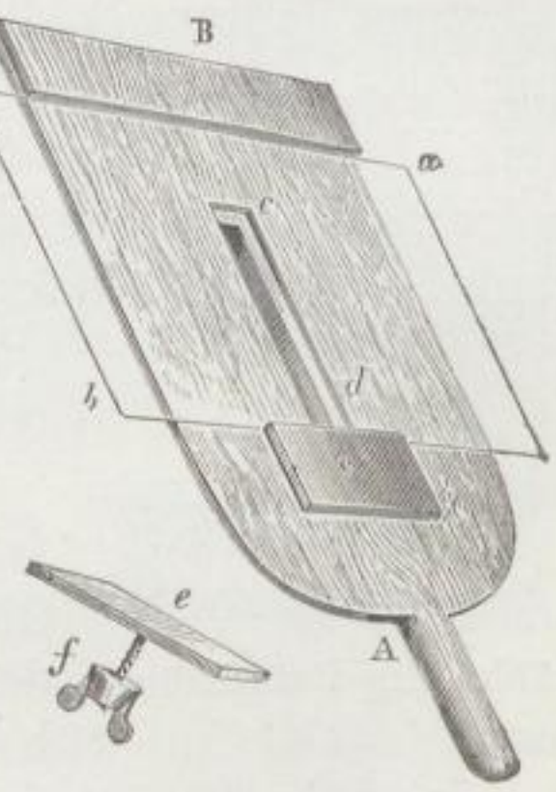


Abb. 13. Putzbrett.

Kautschuk- oder Guttapercha-Lösung[2]), Abtropfen und Trocknen. Die Kautschukschicht verträgt das Abstauben und wird in der Regel angewendet, besonders, wenn die Platten zur Herstellung von abgezogenen Hautnegativen dienen, wie man sie für Lichtdruckzwecke benötigt. Der Kautschuküberzug bewirkt nicht nur

---

1) Bericht über die Gewerbe-Ausstellung in Paris 1859 von W. Oechselhäuser. — Eine neue Plattenputzmaschine s. Phot. Mitt. Bd. 13, S. 264. (Mit Abbildung.)

2) Darstellung der Kautschuk-Lösung: 1 g klein zerschnittener, nicht vulkanisierter Kautschuk wird mit 20 g Chloroform übergossen, worin er aufquillt und allmählich eine trübe dicke Lösung bildet. Diese Lösung wird mit 200 bis 300 ccm leichtem Petroleum-Benzin verdünnt und filtriert. — Oft nimmt man dickflüssigen Paragummi in Tuben, wie man ihn zum Kleben von Fahrrad-Luftschläuchen verwendet, und löst 1 Teil in 200 Teilen Petroleumbenzin auf.

größere Reinheit der Schicht, sondern auch leichteres Abtrennen der abzuziehenden Kollodiumhaut.

3. Überziehen mit Eiweißlösung wird häufig vorgezogen, weil die Ausdünstung des Benzins lästig fällt, die Kollodiumhaut besser sitzt und lackierte, lang aufbewährte Negative besser vor Lackrissen geschützt werden.

Auf die Vorzüge des Albuminierens der Glasplatten für den nassen Negativkollodium-Prozeß machte nachdrücklich schon Gaudin 1861 als einer der ersten aufmerksam und wies daraufhin, daß äußerst dünne Albuminschichten genügen, um das feste Anhaften der Kollodiumschicht dauernd zu vermitteln. Er rieb die Platte mittels eines Bäuschchens mit etwas unverdünntem Hühnereiweiß ein[1]).

Um das Albumin dünnflüssig zu machen, setzt man auf das Weiße von einem Ei nebst viel Wasser entweder Ammoniak oder ebensoviel Eisessig zu[2]). Das Eiweiß wird zu Schaum geschlagen, absetzen gelassen und filtriert. Zusatz von etwas Jodammonium ($^1/_{10}$ vom Gewicht des Eiweiß) zur Eiweißlösung erhöht die Kraft und Empfindlichkeit der Schicht, welche Beobachtung wohl zuerst Law 1854 machte.

Werden die Glasplatten nicht vorpräpariert (überzogen), so müssen sie für den nassen Negativ-Kollodiumprozeß um so sorgfältiger poliert werden.

Als Eiweißlösung benutzt man in den Reproduktions-Ateliers entweder frisches, geschlagenes und abgesetztes Hühnereiweiß oder käufliches, trockenes Albumin und zwar

trockenes Eiweiß 1 g,
Wasser . . . . 500 ccm,
Eisessig . . . . 1—2 ccm,

tüchtig geschüttelt und filtriert.

---

1) La Lumière. 1861. S. 19 und 21.

2) H. W. Vogel schüttelt das Weiß von einem Ei mit 16 g Ammoniak und 5 Tropfen Karbolsäure mit reinen Glassplittern $^1/_4$ Stunde lang in einer Flasche. Die konzentrierte Lösung hält sich drei Monate. Kurz vor der Anwendung filtriert man, verdünnt sie mit 20 Vol. Wasser und filtriert wieder (Lehrbuch d. Phot. 1878. S. 294). — Heighway löst das Weiße von einem Ei in 600 ccm Wasser, schüttelt mit Glasscherben in einer Flasche, filtriert durch einen Schwamm oder Wolle. Die Lösung soll klar sein; ist sie es nicht (in Folge alter Eier), so setzt er einige Tropfen Ammoniak zu (Porträtphotographie. Deutsche Ausgabe 1877. S. 10). — Albuminlösung entspricht ihrem Zwecke, selbst wenn man 1 ccm flüssiges Hühnereiweiß mit 50 bis 100 ccm Wasser verdünnt (Abney, Phot. Archiv. 1872. S. 95).

SLUB
Wir führen Wissen.

Die gewaschenen Glasplatten werden noch naß mit der Eiweißlösung übergossen; die erste Portion läßt man ablaufen, gießt frische Eiweißlösung auf[1]) und stellt vertikal auf einen Trockenständer oder auf Papier; getrocknet halten sie sich monatelang. Man braucht per $^1/_{10}$ qm 25 ccm Eiweißlösung (Vogel). Man achte darauf, die beeiweißte Seite zu erkennen[2]).

Statt des Eiweißes können auch eine Lösung von 1 T. Gelatine in 1000 T. Wasser oder ähnliche Lösungen[3]) dienen. Weil Gelatine jedoch das Silberbad leichter verdirbt als Eiweiß, so ziehen Vogel, Doyle[4]) u. a. das letztere vor. Um die Gelatine gänzlich unlöslich zu machen, wurde eine verdünnte Chromalaun-Gelatinelösung als Unterguß, besonders für Kollodium-Trockenplatten mit alkalischer Entwicklung empfohlen[5]), ebenso auch Kaseïn-Lösung[6]).

Ein rasch trocknender Unterguß ist folgender. Man übergießt die trockenen Glasplatten mit einer Lösung von 5 g Gelatine in 20 ccm Wasser gequollen und im Wasserbade gelöst, 20 ccm Eisessig; nach erfolgter Lösung wird in 500 ccm Azeton oder Methylalkohol gegossen und filtriert. Die damit übergossenen Platten trocknen rasch. Diese Vorpräparation ist besonders für Bromsilberkollodiumemulsion verwendet.

---

1) Nicht so gut ist das gänzliche Baden der Platte in einer Schale mit ebenem Boden. Diese muß nur so viel Albuminlösung enthalten, daß die Glasplatte, wenn man sie hineinlegt, nicht davon überdeckt wird. Man senkt die Platte mittels eines Hakens so auf die Lösung, daß die eine Fläche völlig berührt wird, zieht heraus und lehnt zum Trocknen an die Wand (Swan, Phot. Archiv. 1873. S. 82). Das Auftreten von Albumin auf der Rückseite schädigt das Silberbad.

2) Der Hauch bleibt auf der Glasseite leicht haften, die Albuminschicht schillert dagegen nur in Regenbogenfarben (H. W. Vogel). — Man kann auch auf die Rückseite ein Stückchen Papier kleben.

3) Z. B. 1 T. Gelatine gelöst in 30 T. warmem Wasser und 40 T. Eisessig, worauf man 210 T. Wasser, dann 240 T. Alkohol zusetzt; ist jahrelang haltbar und dient für nasse und trockene Kollodiumplatten (Beasley, Phot. Archiv. 1877. S. 82).

4) Phot. News. 1879. S. 33.

5) Cooper löst 4 g Gelatine in 250 ccm heißem Wasser, fügt 8 ccm Chromalaunlösung (1:50) hinzu und filtriert. Durch einige Tropfen Karbolsäure wird die Haltbarkeit auf einige Monate verlängert. Vor der Verwendung werden die polierten Platten mit heißem Wasser, dann zweimal mit dieser Lösung übergossen und getrocknet (Cooper, Phot. News. 1879. S. 273. Die Lösung ist noch nach bedeutendem Verdünnen wirksam (Eder).

6) Man verdünnt 10 T. Milch mit 5 T. Wasser, koaguliert das Kasein durch einige Tropfen Eisessig, läßt absetzen und behandelt den auf einem Leinwandfilter gesammelten und ausgepreßten Rückstand mit Alkohol und Äther, um ihn zu entfetten. Der Rückstand wird in 5 T. Ammoniak und 3 T. Wasser gelöst. Vor dem Gebrauche verdünnt man mit dem drei- bis vierfachen Volumen Wasser (Luke, Phot. Archiv. 1873. S. 142. Phot. Korresp. 1873. S. 127).

Die Vorpräparation der Platten ist beim nachherigen Lackieren der Kollodiumnegative von Einfluß auf die Entstehung oder Verhütung von Lackrissen. Vorpräparation mit Eiweiß oder Gelatine schützt besser vor der Entstehung von Lackrissen bei längerer Aufbewahrung als Kautschuklösung.

Das Auftreten der Lackrisse läßt sich aber dadurch vermeiden, daß man das fertige Negativ in noch nassem Zustande zweimal hintereinander mit einer 5proz. warmen Gelatinelösung übergießt und jedesmal den Überschuß ablaufen läßt und in aufrechter Stellung trocknet. Dann erst wird der Negativlack aufgetragen. An Stelle des Negativlackes kann auch Lederkollodium benutzt werden, welches keine sogenannten „Lackrisse" zeigt.

**Über den Einfluß der Vorpräparation der Glasplatten auf Verziehung von Kollodiumplatten s. XXVI. Kapitel.**

---

## SECHZEHNTES KAPITEL.

# PRAKTISCHE VORSCHRIFTEN ZUR DARSTELLUNG VON JODIERTEM NEGATIVKOLLODIUM.

Das Rohkollodium wird meistens derartig jodiert („gesalzen"), daß man zum klaren Rohkollodium eine filtrierte alkoholische Lösung der Jodbromsalze gibt; auf diese Weise erhält man rascher ein geklärtes Kollodium, als wenn man alle Bestandteile in festem Zustande zugleich im Kollodium auflöst und dann erst abstehen läßt.

Gegenwärtig wird in der Phototechnik das nasse Kollodiumverfahren verwendet:

A. zur Herstellung von Rasternegativen für Autotypie (nebst Bromsilberkollodium s. S. 49),

B. zu Strichreproduktionen, Photolithographie, Zinkographie, Zinkotypie usw.

Auch werden Halbtonnegative im Kollodiumverfahren für gewisse Zwecke des Lichtdruckes usw. benützt.

In der Regel geht man von 2prozentigem Rohkollodium aus, das ist eine Lösung von

| | |
|---|---|
| Kollodiumwolle | 2 g, |
| Alkohol (von 96°) | 50 ccm, |
| Äther | 50 ccm. |

Sie muß ganz geklärt sein und wird in der Regel von den Reproduktionsanstalten fertig bezogen, oder durch Verdünnen von 4prozentigem Kollodium oder durch Auflösen von Zelloidin (in Tafeln) hergestellt, so daß eine Lösung in gleichen Teilen Alkohol und Äther resultiert.

A. Jodierungsflüssigkeit für Rasternegative, ist aber auch geeignet für Lichtdrucknegative (Autotypie nach Eder, sog. Doppelsalzkollodium).

Man löst:

| | |
|---|---|
| Jodkadmium . . . . . | 7 g, |
| Jodammonium . . . . . | 3,2 g, |
| Bromammonium . . . . . | 1,2 g, |
| Alkohol (96%) . . . . . | 175 ccm. |

Die Lösung wird filtriert.

Man mischt 1 Volumen dieser Jodierungsflüssigkeit mit 3 Volumen des 2prozentigen Kollodiums.

Es empfiehlt sich, das so hergestellte Negativkollodium einige Tage stehen zu lassen, wenn es farblos ist, einige Tropfen einer alkoholischen Jodtinktur (1 :10) bis zur Gelbfärbung zuzusetzen.

(Näheres s. S. 52.)

Ein sehr zart und weich arbeitendes Kollodium erhält man durch Herabsetzen des Jodkadmiums in obiger Normal-Jodierung und gleichzeitiger Vermehrung des Gehaltes an Bromammonium, nach folgender Vorschrift: 175 ccm Alkohol, 4,5 g Jodkadmium, 3,2 g Jodammonium und 2 g Bromammonium; diese Jodierung wird in derselben Weise wie die vorige bei der Herstellung von Negativkollodium verwendet.

Eine andere gute Vorschrift (nach E. Villemaire, 1912) für Autotypie-Kollodium ist folgendes Jodbromchlorkollodium von schwächerer Salzung:

| | |
|---|---|
| Jodkadmium . . . . . | 20 g, |
| Jodammonium . . . . . | 16 g, |
| Bromkadmium . . . . . | 1,6 g, |
| Chlorstrontium . . . . . | 3,5 g, |
| Alkohol . . . . . | 400 ccm, |
| Äther . . . . . | 400 ccm, |
| 2prozentiges Rohkollodium | 2000 ccm. |

Das Kollodium soll mehrere Tage stehen und ist (wenn es farblos wäre) mit einigen Tropfen Jodtinktur (1:10) bis zur schwachen Rötung zu vermischen.

Es gibt etwas dünnere Schichten als das vorige, entwickelt sich etwas langsamer, gibt aber scharf gezeichnete Autotypienegative.

Es stehen noch andere Negativkollodien in Reproduktionsanstalten in Verwendung, z. B. das auf Seite 50 angegebene Strontiumkollodium. — Oder das Lithiumkollodium, S. 50. — Man wird jedoch mit den beiden ersten sein Auslangen finden.

Andere ältere Vorschriften für weich arbeitendes, gut empfindliches Negativkollodium, das in den 60 und 70ger Jahren des vorigen Jahrhunderts zu Porträt- und Landschaftsaufnahmen und zur Aufnahme von Halbtonbildern diente und damals sehr beliebt war, sind folgende:

| Jodierungsflüssigkeit. . . | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Alkohol . . . . . | 175 ccm | 120 ccm | 240 ccm | 90 ccm | 225 ccm | 780 ccm |
| Jodkadmium . . . . . | 7 g | 2 g | 7,5 g | 5 g | 1,55 g | 6,6 g ! |
| Jodammonium . . . . . | 3,2 g | 3 g | 0,7 g | — | 1,55 g | 16 g |
| Jodkalium . . . . . | — | — | 3,7 g | — | — | 16 g |
| Bromkadmium, krist. . . | — | — | 3,7 g | 1 g | 1 g | 16 g |
| Bromammonium . . . . | 1,2 g | 1,3 g | — | — | 1 g | — |

I. Eders Doppelsalz-Kollodium für Halbtonbilder enthält die Ammonium- und Kadmiumsalze in Form von Doppelsalzen [1]). — II. und III. Kleffels Porträt-Kollodium [2]). — IV. Sehr haltbares Kadmium-Kollodium Vogels [3]). — V. Heighways Porträt-Kollodium [4]). — VI. Löscher und Petsch, Porträt-Kollodium [5]).

Man mischt von irgend einer dieser Jodierungsflüssigkeiten 1 Vol. mit 3 Vol. zweiprozentigem Rohkollodium.

Über die Eigenschaften von altem Kollodium s. S. 57.

### B. Jodierungsflüssigkeit für hartarbeitendes Kollodium zu Strichreproduktionen, für Photolithographie, Zinkographie usw. (nach J. M. Eder).

Man löst:

| | |
|---|---|
| Jodkadmium | 10 g, |
| Jodammonium | 4 g, |
| in Alkohol | 200 ccm |

oder

| | |
|---|---|
| Jodkadmium | 8 g, |
| Jodammonium | 3 g, |
| Jodkalium | 4 g, |
| Alkohol | 200 ccm |

Die Jodierungsflüssigkeit ist sorgfältig durch Filtrierpapier zu filtrieren. Von dieser Jodierungsflüssigkeit wird 1 Volumen mit 3 Volumen zweiprozentigem Rohkollodium vermischt und dann einige Tage abstehen gelassen. Es empfiehlt sich dem Kollodium einige Tropfen alkoholische Jodtinktur (1 :10) bis zur dunkelgelben Färbung zuzusetzen. Es ist gut haltbar. Man erhält damit ein sehr klar und kontrastreich arbeitendes Kollodium, welches aber merklich unempfindlicher als das vorige Kollodium (A) ist, so daß man damit nur bei gutem Lichte arbeiten kann (vergl. S. 54).

Es ist für Autotypie wegen seiner geringeren Empfindlichkeit und allzu großen Härte weniger geeignet, als die unter A angegebenen Kollodien.

---

1) Phot. Korresp. 1876. — In K. Broums „Lehrbuch der Chemigraphie", 2. Aufl. 1924, S. 74 ist das Rezept zu Eders Doppelsalzkollodium für Rasternegative durch Druckfehler böse entstellt, da irrtümlich 12 g Bromammonium, statt 1,2 g, angegeben sind.

2) Kleffels Handb. d. prakt. Phot. 1880. S. 161.

3) Vogels Lehrb. d. Phot. 1878.

4) Heighway, Praktische Porträt-Phot. Deutsch 1877. S. 34.

5) Phot. Korresp. 1867. S. 76. Vogels Lehrb. d. Phot. 1878. S. 283.

## SIEBZEHNTES KAPITEL.

# DAS AUFGIESSEN DES NEGATIVKOLLODIUMS AUF DIE GLASPLATTEN.

Vor dem Aufgießen des Negativkollodiums werden die Glasplatten mittels eines breiten Pinsels gut abgestaubt und der Rand der Kollodiumflasche gesäubert.

Man hält die Glasplatte — falls man keinen Plattenhalter benutzt — mit dem Daumen und Zeigefinger der linken Hand in

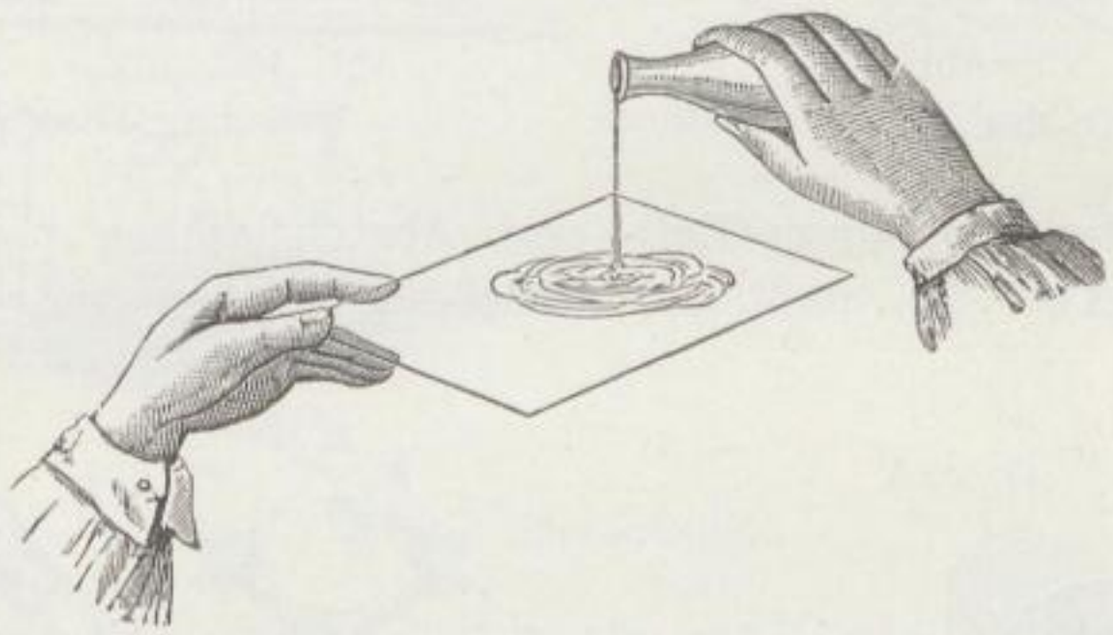

Abb. 14. Aufgießen des Negativkollodiums.

horizontaler Lage und gießt reichlich so viel Kollodium als nötig erscheint, die ganze Platte zu bedecken, auf die Mitte derselben (s. Abb. 14). Durch leichtes Neigen läßt man dasselbe in alle vier Ecken fließen, hebt dann die Platte langsam nahezu senkrecht in die Höhe und läßt die überschüssige Flüssigkeit in eine eigens dazu bestimmte Flasche abfließen (Abb. 15). Dabei dreht man fortwährend die Platte in aufrechter Lage, um Streifen in der Ablaufrichtung zu vermeiden.

Zum Gießen des Kollodiums bedient man sich häufig eigener Gießflaschen (Abb. 16). Der Einsatz *A* läßt sich herausnehmen, wenn das Gefäß gefüllt werden soll. Der Deckel *B* ist auf dem Halse des Gefässes dicht eingeschliffen, so daß sich an dem Ausgusse bei *A* kein trockenes Häutchen ansetzen kann. Die Öff-

nung *C* dient zum Herauslassen der Luft während des Ausgießens und verhindert die Bildung von Luftblasen [1]).

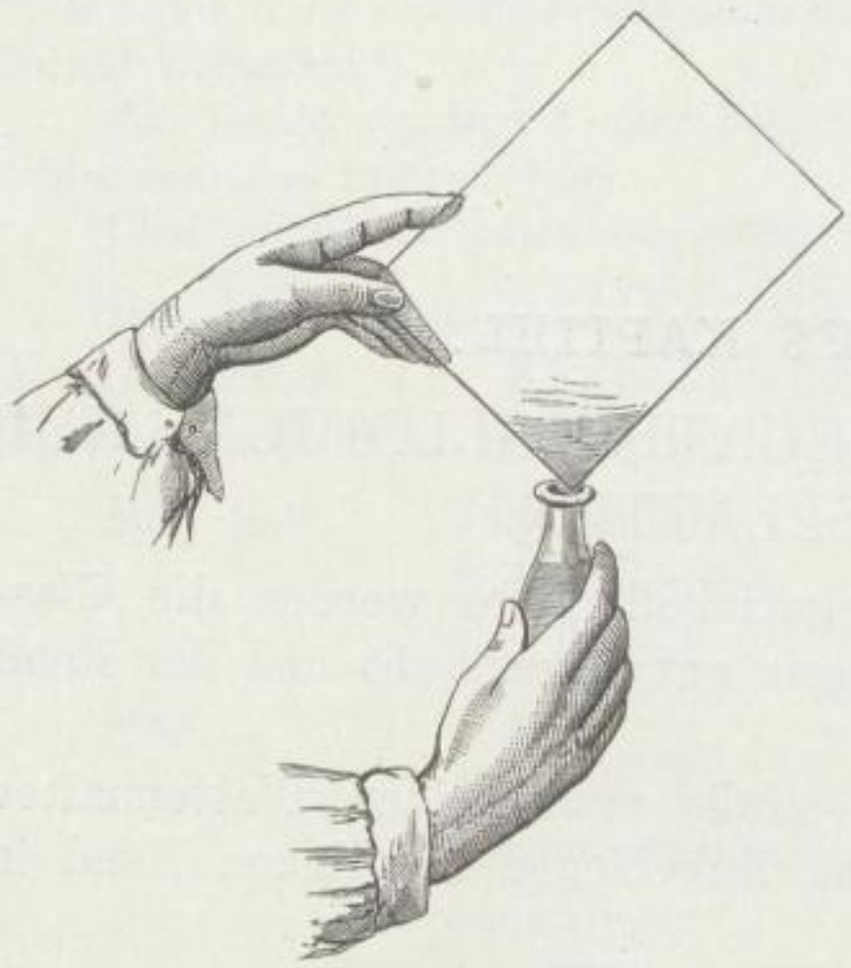

Abb. 15.
Abgießen des Negativkollodiums.

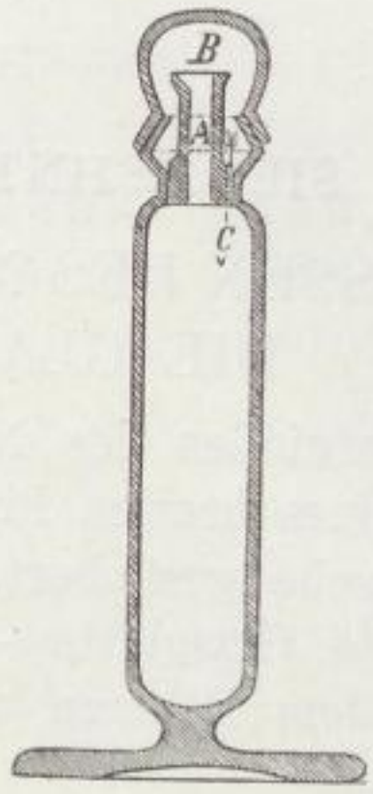


Abb. 16.

Abb. 17.
Kollodium-Gießflaschen.

Bei den Kollodium-Gieß- und Abstehflaschen neuerer Konstruktion (Abb. 17) paßt die Flasche *A* an der eingeschliffenen

Abb. 18.
Kollodiumgießflasche.

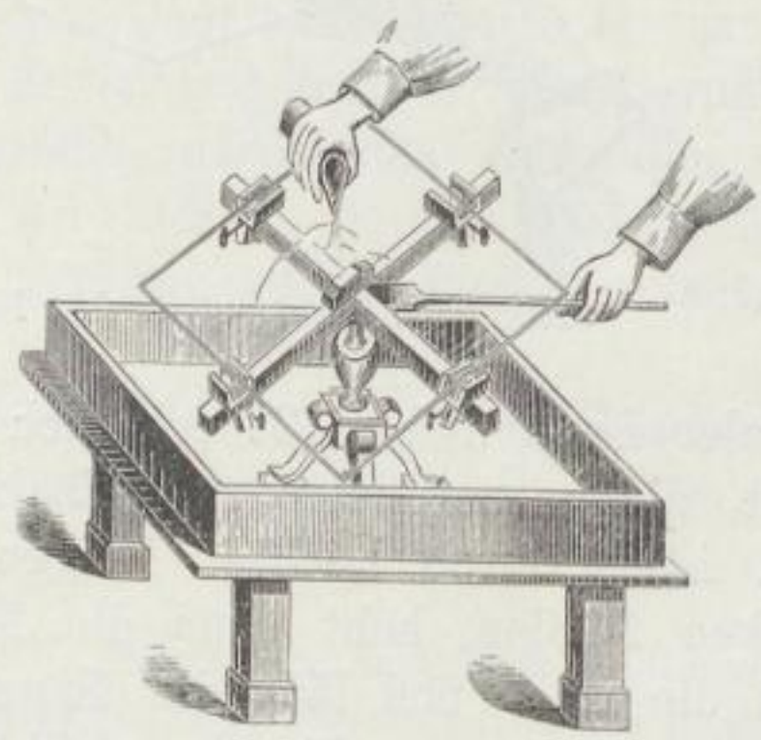

Abb. 19.
Überziehen großer Platten mit Kollodium.

Stelle *B* luftdicht in das Gefäß *C*. In *C* sammeln sich die beim Rückgießen des Kollodiums aufgefangenen Staubteile usw., so daß man in *A* immer abgestandenes Kollodium hat.

---

1) Liesegangs Handb. d. Phot. 1864. S. 39.

Das abgeflossene Kollodium wird in einer separaten Flasche gesammelt, durch Filtration oder Abstehen (s. S. 38) von Staub befreit und wieder verwendet.

Eine praktische Kollodiumgießflasche bringt die Firma Klimsch & Co. in Frankfurt a. Main in den Handel, Abb. 18 (Jahrb. für Phot. 1899. S. 505).

Große Platten sind schwieriger zu gießen. Man unterstützt sie in der Mitte durch eine Flasche mit rundem Kork oder durch eine andere Unterlage.

Abb. 19 zeigt die im ehemaligen k. k. militär-geographischem Institute in Wien gebräuchliche Manier, große Platten mit Kollodium zu überziehen, beziehungsweise sie zu entwickeln.

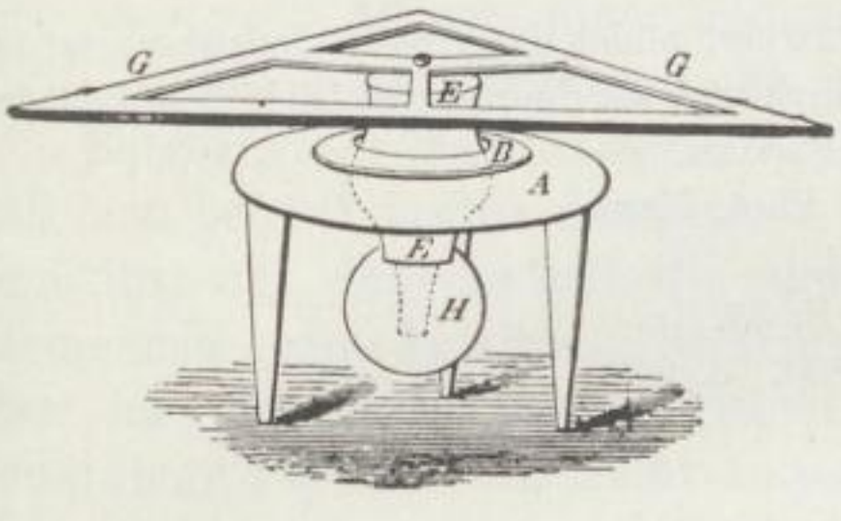


Abb. 20.

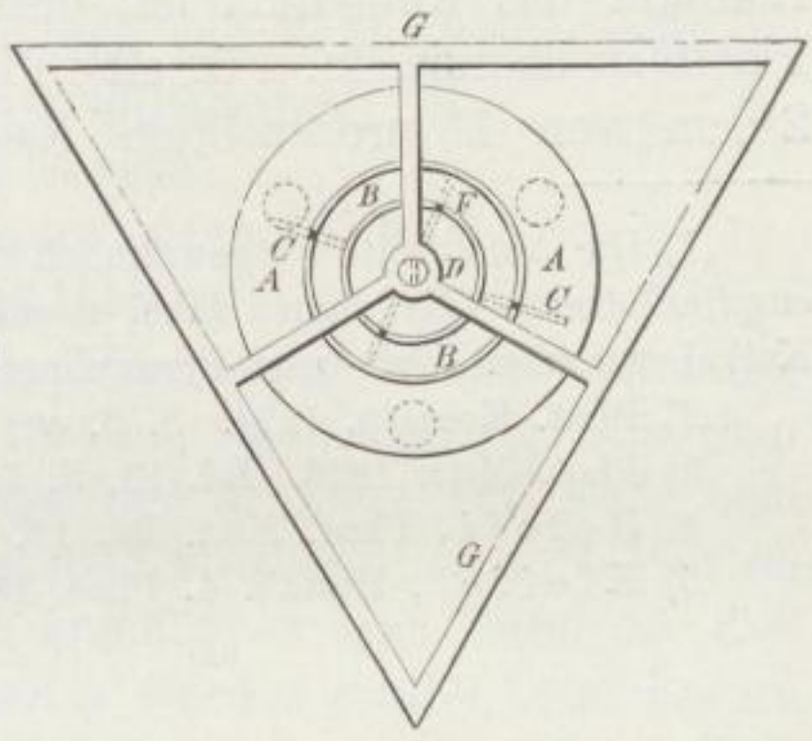


Abb. 21.

Wales Plattenhalter.

Abb. 20 und 21 zeigt einen komplizierten Plattenhalter von Wales[1]). Derselbe besteht aus einem Holzring *A* auf drei Füßen, worin sich ein kleinerer Ring *B* um die Zapfen *C C* bewegt, welche in den Ring *A* eingelassen sind. Innerhalb desselben befindet sich noch ein anderer schmälerer Ring *D*, welcher mit dem Mittelteile *E* aus einem Stücke besteht und sich um die Zapfen *F F* dreht, die in den mittleren Ring *B* mit einer auf *C C* senkrechten Richtung eingelassen sind. Dies gestattet dem Mittelstücke eine allseitige Bewegung. Dasselbe ist mit einem Tische *G* bedeckt zum Tragen der Platte; unten ist eine Bleikugel *H* befestigt. Das Ganze stellt sich von selbst horizontal und gestattet leicht jede Neigung.

1) Journ. London. Soc. 1857. Bd. 4, S. 9. Kreutzers Jahresber. Phot. 1857. S. 164.

Man beachte beim Kollodionieren: 1. Daß kein Kollodium auf die Rückseite fließt, damit sich nicht auf der anderen Seite durch ungleiches Trocknen Flecken bilden; 2. daß das Kollodium nicht den Finger berühre, sonst entstehen mitunter Fettstreifen; 3. daß die Schicht möglichst gleichmäßig gegossen ist, was selten vollkommen der Fall ist [1]).

Der Vollständigkeit halber sei der Vorschlag erwähnt, die Glasplatte auf der Vorder- und Rückseite zu kollodionieren: Kirks „Brillant-Photographie“ [2]), Hommels „Photoplastographie“ [3]), ohne daß andere darin einen merklichen Vorteil fanden [4]).

Der Verbrauch an Kollodium ist schwankend. Je dickflüssiger das Kollodium ist, desto mehr ist davon nötig, um eine Platte zu überziehen. Für eine Platte von 13 × 20 cm sind ungefähr 2 ccm von 1½prozentigem Negativ-Kollodium erforderlich [5]).

---

1) Die Ablaufseite ist gewöhnlich stärker, bildet dann mehr Jodsilber und ist empfindlicher. — Es kommt dabei unendlich viel auf die richtige Dickflüssigkeit des Kollodiums, den Äther- und Pyroxylingehalt an.

2) Phot. Korresp. 1874. S. 6, aus Phot. News.

3) Phot. Mitt. 1876. Bd. 13, S. 54.

4) Roloff, Phot. Mitt. Bd. 13, S. 55.

5) Kleffel, Handb. d. Phot. 1880. S. 203.

## ACHTZEHNTES KAPITEL.

# DAS SENSIBILISIEREN IM SILBERBADE.

Das Silberbad besteht aus einer 8- bis 12prozentigen Lösung von Silbernitrat in Wasser, welche mit Jodsilber nahezu gesättigt und neutral oder schwach sauer ist. In der Regel werden Silberbäder 1:10 verwendet.

Eine gute Vorschrift zur Herstellung von Negativ-Silberbad ist:

100 g krystallisiertes [1]) Silbernitrat,
1000 ccm destilliertes Wasser,
10 ccm einer Jodkalium-Lösung 1:100,
1—2 Tropfen konz. Salpetersäure.

Betreffs der Konzentration der Silberlösung ist zu bemerken, daß man beim Arbeiten mit großen Platten, wenn man viel Silberbad benötigt, aus Sparsamkeit die Menge des Wassers auf 1200 ccm vermehren kann. In allzu silberarmen Bädern silbern sich die Platten aber langsam und die Silberbäder erschöpfen sich bald, so daß neuerdings festes Silbernitrat zugesetzt werden muß [2]). Am besten sind 8- bis 10prozentige Silberbäder [3]).

Die Salpetersäure im Silberbade hält die Negative klar und macht sie kräftig, man verfahre jedoch mit dem Zusatze der Salpetersäure vorsichtig.

Eine zu stark saure Reaktion des Silberbades drückt die Empfindlichkeit der nassen Kollodiumplatten herab. Wenn es sich um

---

1) Das kristallisierte Silbernitrat ist wegen der größeren Garantie der Reinheit zumeist dem geschmolzenen vorzuziehen; es muß jedoch gut umkristallisiert sein und nicht oder sehr wenig sauer reagieren.

2) In der Porträt-Photographie ist die reichste Nuancierung in den Halbtönen mit starker Jodierung und starkem Silberbade zu erreichen. Ein reichlich gesalzenes Kollodium würde in schwachen Silberbädern wohl kräftige Lichter, etwa dabei wenig ausgearbeitete Tiefen, mit einem Worte zu harte Bilder liefern, selbst bei verlängerter Exposition.

Ein dünnes und schwach gesalzenes Kollodium verträgt ein starkes Silberbad nicht gut, gibt jedoch in schwachen Silberbädern gut ausgearbeitete, feine, niemals aber brillante Bilder.

3) Le Gray empfahl schon in seinem ersten Werke 1852 ein 8prozentiges Silberbad. Bei hoher Temperatur sind schwache Bäder eher zulässig als bei niedriger.

SLUB
Wir führen Wissen.

tunlich hohe Empfindlichkeit der nassen Kollodiumplatte handelt, so läßt man den Zusatz von Salpetersäure zum Silberbade ganz weg; sind alle Chemikalien in Ordnung, so erhält man hiermit ganz klare Negative; sollte sich aber Schleier einstellen, so säuert man das Silberbad vorsichtig tropfenweise mit Salpetersäure an.

Kollodium mit viel Bromsalzen verträgt mehr Salpetersäure als solches mit viel Jodsalz, welches dann leicht zu glasige Schatten gibt. Zu viel Säure[1]) macht nicht nur unempfindlich, sondern bewirkt auch Abschwimmen der Kollodiumhaut. Neutrale Silberbäder oder sehr schwach saure geben sehr intensive Negative[2]), und sogar ein „schwach alkalisches Bad“ — hergestellt durch Schütteln von Silbernitrat-Lösung und kohlensaurem Silberoxyd — wurde empfohlen[3]), gibt aber meistens Schleier (Eder).

Zum Ansäuern des Silberbades können außer der Salpetersäure, welche fast ausschließlich angewendet wird, dienen: Essigsäure (gibt kräftigere Negative, aber gibt auch leicht zur Bildung des schwer löslichen Silberazetates Veranlassung, welches „Nadelstiche“ in der Schicht bewirkt), Borsäure[4]), Chlorsäure[5]) u. a.

Der Jodsalzzusatz[6]) zum Silberbade bezweckt dessen Sättigung mit Jodsilber; reine Silberlösung würde das in der Schicht gebildete Jodsilber auflösen, indem sich eine komplexe Verbindung bildet[7]), „die Platte wird angefressen“, welche Erscheinung erst nach dem

---

1) Ein übermäßig saures Bad wendete Black an: 1 T. Salpetersäure auf 64 T. Silberbad! (Phot. Mitt. 1870. Bd. 7, S. 4, aus Philadelphia Phot.)

Übrigens ist es merkwürdig, daß Silberbäder mit enorm starkem Salpetersäurezusatz die Entstehung des latenten Lichtbildes nicht hindern, aber allerdings die Empfindlichkeit herabsetzen, so daß diese enorm stark salpetersauren Silberbäder keine praktische Verwendung finden, jedoch zu theoretischen Schlußfolgerungen führen (vgl. Eder, Photochem. S. 281. — Auch: Lüppo-Cramer, Grundlagen d. Negativverfahren Bd. II dieses Handbuch, 1926.)

2) Monckhoven, Traité de Phot. 1880. S. 167.

3) Elliot 1874 (Yearbook for 1875).

4) Fleury-Hermagis, Bull. Soc. franç. 1875. Phot. Archiv. 1875, S. 83.

5) Gaudin, La Lumière. 1861. S. 68.

6) Zusatz von Jod war schon in der Mitte der fünfziger Jahre üblich.

7) Eine 10proz. Silbernitrat-Lösung löst reichlich Jodsilber, dagegen äußerst wenig Brom- oder Chlorsilber. Dabei bildet sich $AgNO_3 \cdot AgJ$ oder $2\,AgNO_3 \cdot AgJ$, welche in weißen, sich am Licht schwärzenden Kristallen kristallisieren; Wasser trübt die Lösung dieser Verbindungen, indem sie dieselbe in Jodsilber und Silbernitrat spaltet (Schnauß, Jahrber. f. Chemie. 1855. S. 419. Stürenburg, Jahrber. f. Chemie. 1870. S. 377). Die weitere Literatur s. Gmelins Handb. d. Chemie.

Silbern mehrerer Platten verschwindet, indem sich das Silberbad allmählich mit Jodsilber sättigt.

Das Sättigen mit Jodsilber wird bei neuen Silberbädern in der Regel von vornherein entweder durch Zusatz von jodiertem Kollodium [1]), Jodtinktur, Jodkalium (s. S. 73) usw. vorgenommen, oder man läßt eine mit Jodkollodium überzogene Platte über Nacht im neuen Bade liegen.

Das Jodsilber löst sich in der Kälte (s. Note 7 auf Seite 74) reichlicher in Silbernitratlösung als in der Wärme. Dadurch, daß im Sommer aus den warmen Bädern Jodsilber sich ausscheidet, können in solchen Bädern die Schichten nadelstichartig durchlöchert werden, welcher Fehler beim Abkühlen sofort verschwindet [2]). Abb. 22 zeigt ein Bild (Transparent-Positiv), welches solche transparente Jodsilberpunkte aufweist. Derartige Bäder können auch durch Abscheidung des Jodsilbers verbessert werden oder man vermischt sie mit gleichen Teilen einer reinen Silbernitrat-Lösung (1:10). Beim Arbeiten in größerem Maßstabe ist ersterer Weg vorzuziehen und in untenstehender Note genau beschrieben [3]).

---

1875. Bd. 3, S. 959). — Es lösen 100 T. einer bei 11 Grad C. gesättigten Silbernitrat-Lösung 12,3 T. Jodsilber (S c h n a u ß). 100 ccm einer Silberlösung 1 : 10 lösen bei 16 Grad C. 0,053 g Jodsilber, eine Silberlösung 1 : 8 löst 0,077 g Jodsilber. Alkohol, Essigsäure, besondere Salpetersäure befördern die Löslichkeit des Jodsilbers. D a s s e l b e i s t i n k a l t e r S i l b e r l ö s u n g l e i c h t e r l ö s l i c h a l s i n w a r m e r und deshalb trübt sich eine solche Silberlösung beim Erwärmen und klärt sich beim Abkühlen. (H. W. V o g e l, Phot. Mitt. 1864. No. 1 und No. 3) — D i s d é r i hatte schon früher beobachtet, daß gebrauchte Silberbäder sich im Sommer trüben und empfahl das Kühlhalten derselben (D i s d é r i, Die Kunst des Photographen. Deutsche Ausgabe 1864).

1) Vielleicht zuerst von B e r t s c h im November 1852 empfohlen (B e r t s c h, Photographie sur verre. 1852).

2) S. Note 7, S. 74. — Man stellt die Silberbad-Küvette in kaltes Wasser, Eis usw., z. B. in einen verschließbaren Zinkkasten (Abb. 23).

3) Das Jodsilber scheidet sich größtenteils aus, wenn man das Silberbad mit dem 2—3fachen Vol. destillierten Wassers verdünnt. Das Bad trübt sich nach dem Zusatz von Wasser stark milchig; das ausgeschiedene Jodsilber setzt sich aber zufolge seiner feinen Verteilung sehr langsam ab. Dagegen kann man die Abscheidung des Jodsilberniederschlages sehr rasch bewerkstelligen, wenn man das milchige trübe Silberbad in einer geräumigen Porzellanschale bis zum Sieden erhitzt, dann freiwillig abkühlen läßt und dann durch Filtrierpapier filtriert, wobei das beim Erhitzen zusammengeballte Jodsilber leicht zurückgehalten wird. Die filtrierte Flüssigkeit dampft man auf das ursprüngliche Volumen wieder ein oder setzt kristallisiertes Silber (10 Prozent vom zugesetzten Wasserquantum) zu, welch letzterer Vorgang der empfehlenswertere ist.

Außer Silbernitrat wurden noch folgende Silbersalze versucht, welche brauchbare Silberbäder geben (ohne besonderen Verteil:) Chlorsaures Silberoxyd [1]), Fluorsilber [2]), überchlorsaures Silberoxyd [3]), milchsaures Silberoxyd [4]), Silberoxyd gelöst in Ammoniumnitrat [5]), essigsaures Silberoxyd [6]) u. a.

Abb. 22.
Nadelstiche in Folge Jodsilber-Ausscheidung.

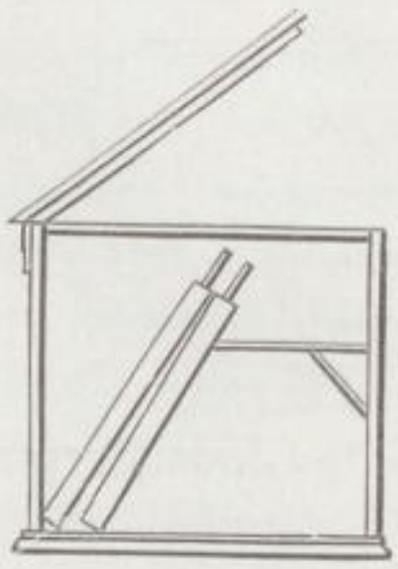

Abb. 23.
Küvetten in einem Kühlkasten.

Salpetrigsaures Silberoxyd (Silbernitrit), welches durch Schmelzen von Silbernitrat bei zu großer Hitze oder bei Gegenwart von organischen Substanzen entstehen kann [7]), wirkt schädlich, indem es einen nicht abwischbaren Schleier gibt [8]). Zusatz von Salpetersäure behebt diesen Schleier immer.

Oft wurde zum Silberbade salpetersaurer Baryt zugesetzt, der in der Tat die Empfindlichkeit etwas vermehrt und reine kräftige

---

1) Gaudin, La Lumière. 1853. S. 181. Wolfram, Phot. Mitt. 1879. Bd. 16, S. 29.

2) Gaudin, La Lumière. 1861. S. 21. Wolfram a. a. O.

3) Wolfram a. a. O.

4) Gaudin, La Lumière. 1863. S. 69.

5) Liesegang, Phot. Archiv. 1864. S. 457.

6) Ist wegen seiner Schwerlöslichkeit — 1 T. löst sich in 100 T. Wasser — nicht allein zu verwenden, jedoch gibt es als Zusatz zum salpetersauren Silberoxyd große Intensität und etwas mehr Empfindlichkeit, aber häufig Flecken. (Vgl. Hardwich, Manual. 1864. S. 167; ferner seine Verwendung bei Boivins Trockenprozeß, Phot. Korresp. 1875. S. 39).

7) Gatehouse, Phot. News. 1875. S. 423.

8) Schon von Sutton angegeben (dessen Dictionary of Photography. 1858; deutsch von Schnauß. 1864. S. 328). Der Schleier tritt schon bei einem Gehalt des Silberbades von 0,05 bis 0,02 Prozent Nitrit auf und zwar um so stärker, je länger man silbert (Belitzki, Phot. Mitt. 1880. Bd. 17, S. 222).

Platten liefert[1]). Kleine Mengen von salpetersaurem Kupferoxyd, salpetersaurem Quecksilberoxyd vermindern die Intensität des Bildes. — Zusatz von Gallussäure vermehrt sehr die Kraft[2]), bringt aber Gefahr der Verschleierung. Salpetersaures Uranoxyd wurde von Wortley als Beschleuniger empfohlen[3]), während es andere nutzlos fanden[4]).

Zusatz von Substanzen, welche das Eintrocknen verhindern, s. weiter unten (bei Exposition).

Die Platte darf nicht eher ins Silberbad getaucht werden, als bis das Kollodium gänzlich zu tropfen aufgehört hat; ist der zu-

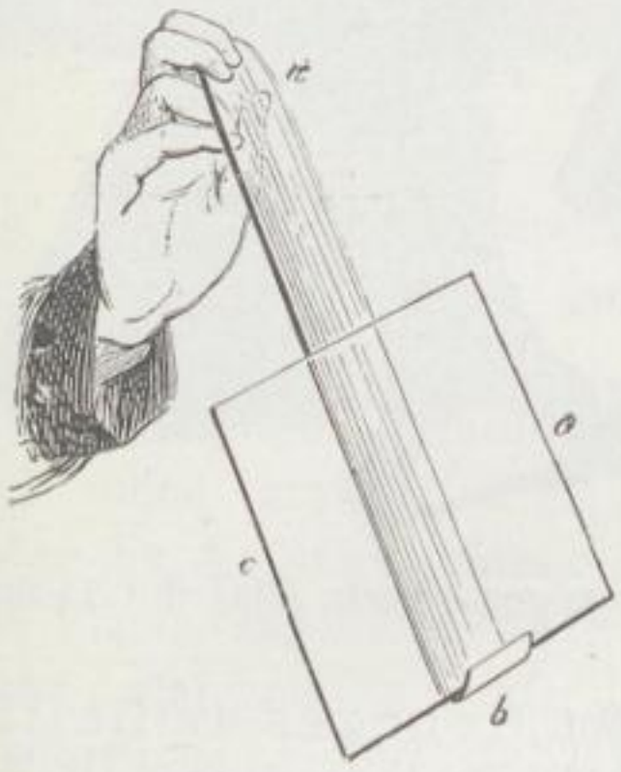


Abb. 24. Silberbadhaken aus Glas.

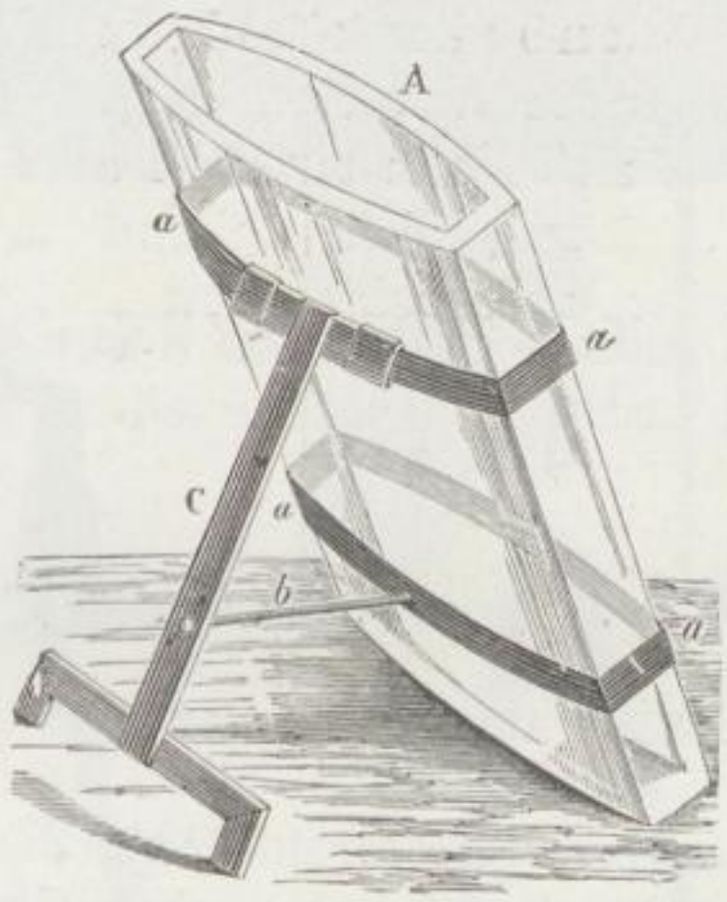


Abb. 25. Kuvette aus gegossenem Glase.

letzt ablaufende Tropfen erstarrt, oder „der untere Rand an der Ablaufecke gerade so fest geworden, daß er beim Wischen mit dem Finger in Lappen reißt“ (Vogel), so ist der Moment gekommen, wo die Platte sofort ins Silberbad getaucht werden muß[5]).

---

1) Scheint zuerst von H. W. Vogel empfohlen zu sein (Phot. News. 23. März 1865; Phot. News. 1877. S. 230). — Man setzt auf 100 T. gewöhnliches Silberbad 2 T. salpetersauren Baryt zu (Henderson, Phot. News. 1873. S. 290; auch Phot. Archiv. 1873. S. 127; s. auch Waldack, welcher diesen Zusatz empfiehlt, Phot. News. 1879. S. 16).

2) Berry (Chevaliers Handb. d. Phot. 1875. S. 19. Kosmos. Bd. 5, S. 459).

3) 2 Proz. zum Silberbad (Phot. News. 1857. S. 246).

4) Werge (Phot. News. 1875. S. 261).

5) Taucht man zu früh ein, so wird die Haut mürbe und zerreißt. Läßt man die Schicht zu trocken werden, so bildet sich (namentlich an den oberen Partien) kein oder ungenügend Jodsilber, sog. Trockenrand.

1. Silberbad-Küvetten (Abb. 25) sind aus gegossenem Glas (A) hergestellt, und nur mittels eines Gestelles (a, b, c) aufrecht gestellt. Die kollodionierte Platte (a, Abb. 24 u. 26) wird auf einen unten aufgebogenen Glasstreifen gelegt und mit diesem in die Silberbad-Küvette getaucht. — Mitunter verwendet man Tauchhaken aus

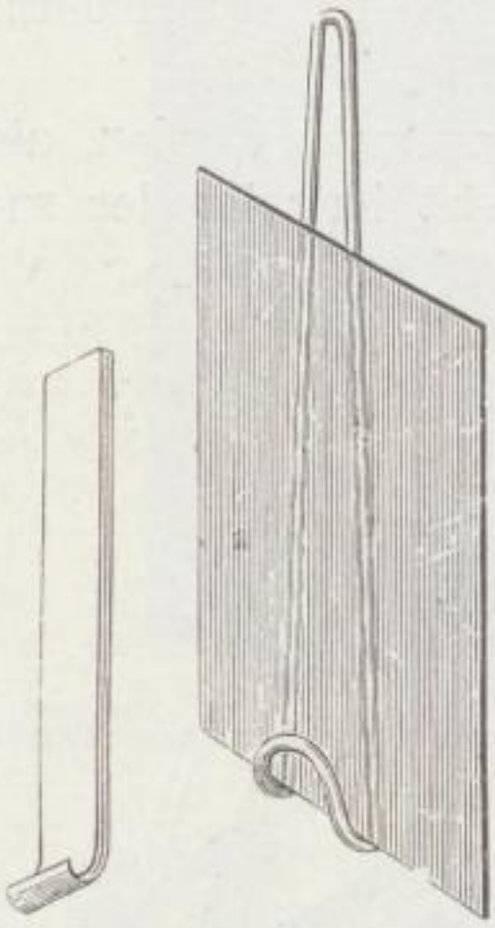

Abb. 26. Abb. 27.

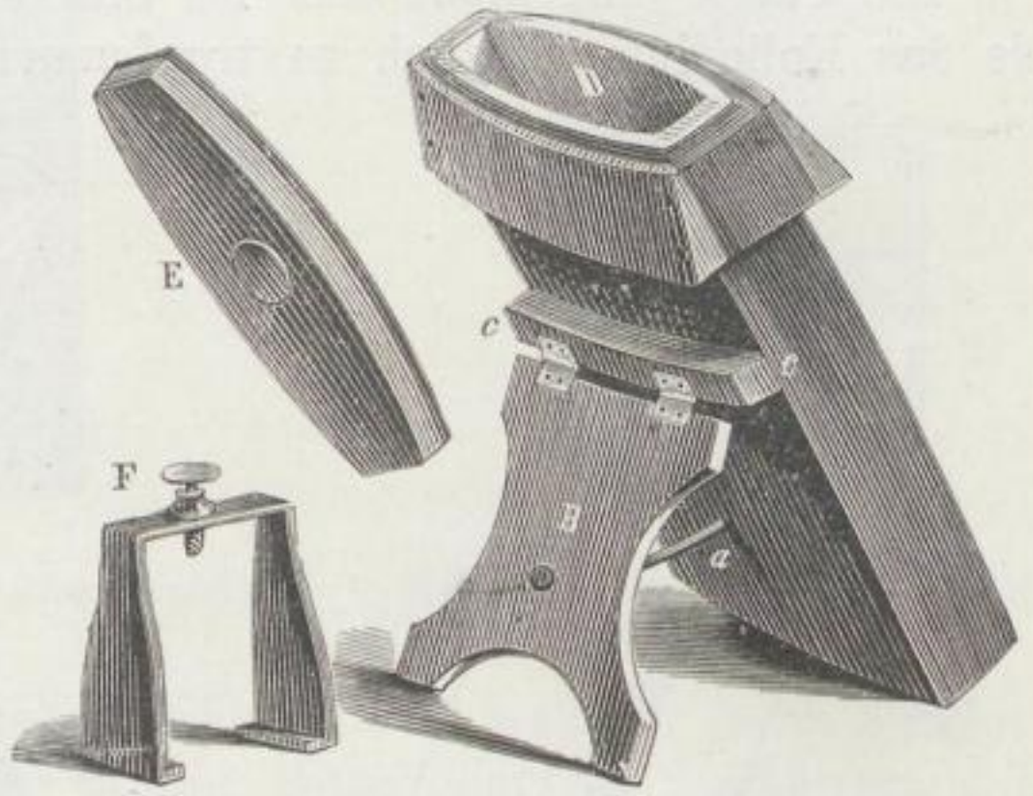


Abb. 28. Küvette aus gegossenem Glas mit Deckel.

gebogenem Silberdraht (Abb. 27), die schon Georges de Bellic 1856 der französischen phot. Gesellschaft in Paris vorlegte. (Horns Phot. Journ. Bd. 8. S. 19).

Abb. 29.

Zu jener Zeit, in der man noch zur Landschaftsphotographie das nasse Kollodiumverfahren ausübte (Sechziger Jahre), benutzte man wohl auch verschließbare Küvetten, mit aufgesetztem Deckel und Kautschukdichtung, wie Abb. 28 zeigt.

Die mit jodiertem Kollodium überzogene Platte wird in das Negativsilberbad getaucht, wobei die Bildung von lichtempfindlichem Jodbromsilber in der Schicht[1]) vor sich geht. Alkohol und Äther mischen sich dann mit dem Silberbade und die Kollodiumschicht wird mit letzterem getränkt (sensibilisiert).

---

1) Bei Kollodien, welche zu viel Jodsalze enthalten (zu stark jodiert sind), bildet sich das Jodsilber an der Oberfläche und löst sich in Pulverform ab usw.; man verbessert zu stark jodierte Kollodien durch Zusatz von Rohkollodium.

Die kollodionierte Platte wird in Küvetten oder flachen Schalen gesilbert. Die erste Methode ist die ältere und schon von Le Gray, dem Erfinder des Kollodiumverfahrens, angegeben. Man braucht mehr Silberbad, aber eben deshalb sind die Bäder konstanter. Die Platte wird mit der Ecke, an welcher sie während

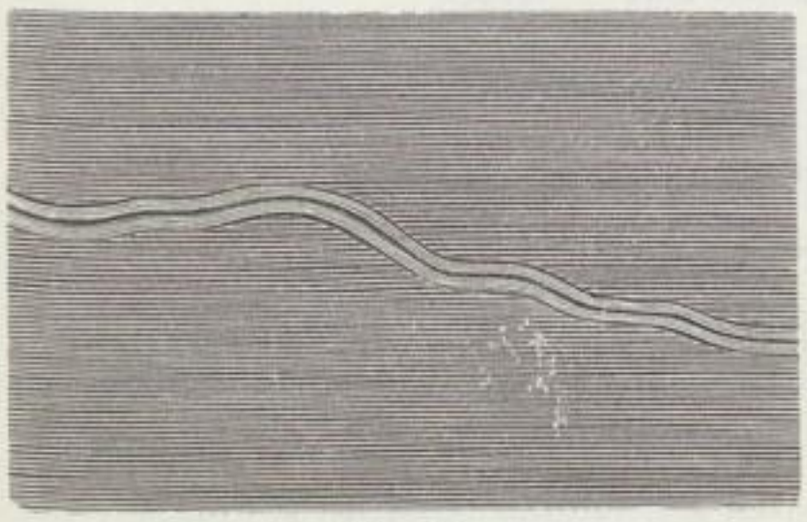

Abb. 30.

Abb. 31.

des Kollodionierens gehalten wurde, nach unten (bei b Abb. 24) auf den Silberbadhaken gelegt und in die mit dem Silberbad genügend gefüllte Küvette (Abb. 25) gleichmäßig und ohne anzuhalten[1]) getaucht. Anfangs nimmt die Platte das Silberbad nicht gleichmäßig auf, sondern es bilden sich ölige Streifen, welche beseitigt werden, indem man die Platte auf und ab bewegt (30 bis 60 Sekunden).

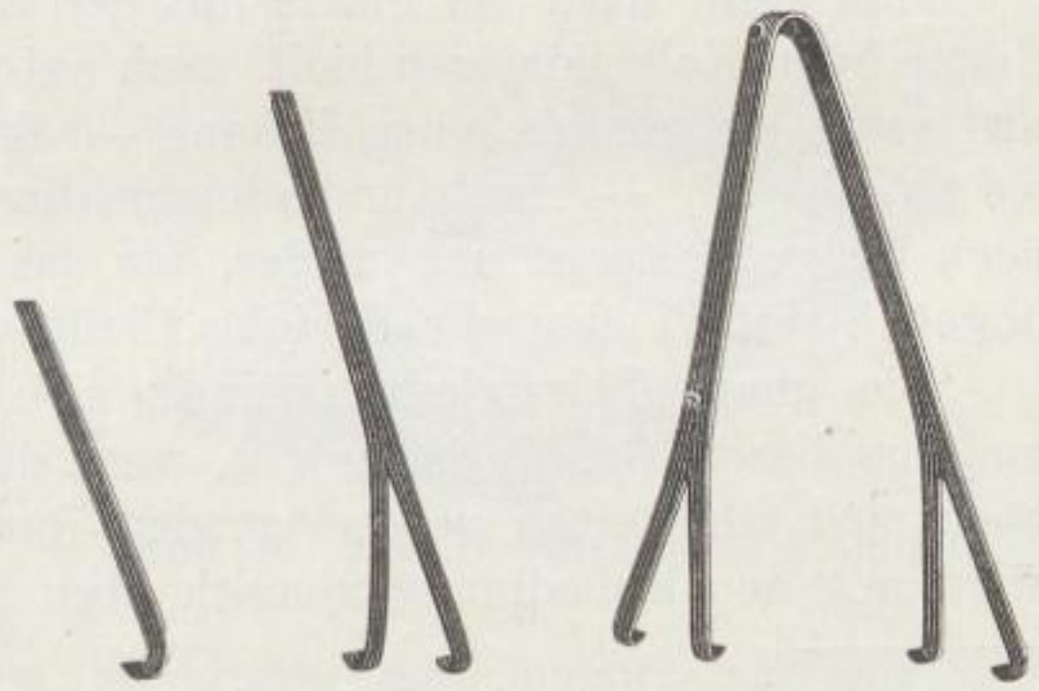

Abb. 32. Abb. 33. Abb. 34

Tauch-Hacken.

Wenn das Silberbad in Streifen über die Schicht läuft, bildet sich ein wellenförmiger Streifen (Abb. 30[2]), wobei die Flüssigkeit wie eine Linse wirkt; oder es bilden sich an manchen Stellen beim Stehen Tropfen von Silberbad, welche nicht gleichmäßig herunterzufließen und beim Entwickeln „Austernschalenflecken“ (Abb. 31) geben können[3]), welche das Negativ unbrauchbar machen.

1) Sonst entstehen Streifen.
2) Hardwichs Manual d. phot. Chemie. 1864. S. 415.
3) Liesegangs Handb. d. Phot. 1880. S. 140.

2. Gegenwärtig bedienen sich die Reproduktionsphotographen ausschließlich großer flacher Schalen (Tassen) aus Glas, Porzellan oder Papiermaché zum Silbern ihrer häufig sehr großen Plattenformate. Ein „Tauchhaken“ aus (in der Wärme gebogenem Horn [Abb. 32 bis 34] oder Silberblech) dient zum Halten beim Einsenken, sowie beim Herausnehmen der gesilberten Platte.

Das Silbern sowohl in Küvetten als Tassen ist in 2 bis 4 Minuten beendigt[1]); in der Wärme rascher als in der Kälte[2]).

Beim Silbern in Tassen benötigt man ein kleineres Quantum Bad und diese Methode ist viel geeigneter, um Platten großen Formates zu silbern, weshalb man auch in allen Reproduktionsanstalten sich zu diesem Zwecke der Tassen bedient. Die filtrierte Silberlösung muß mindestens 1 cm hoch über dem Boden der Tasse stehen[3]). Dann fährt man mit einem staubfreien Stück Löschpapier über die Oberfläche, um jede Verunreinigung zu entfernen. Nicht filtrierte oder durch längere Zeit mit reduzierenden Agentien gestandene Bäder geben marmorartige Reduktionsflecken[4]) im Entwickler (Abb. 35).

Man stellt dann die Platte mit der Ecke, an welcher man die Platte beim Kollodionieren hielt, nach unten senkrecht in die Schale und senkt sie mittels eines Hakens — die Kollodiumschicht nach oben[5]) — rasch und gleichmäßig in das Bad und bewegt noch einige Zeit auf und nieder, bis das Bad glatt (und nicht in öligen Streifen) über die Schicht fließt.

Die ganze Flüssigkeit sammelt sich dadurch an einer Seite und aus diesem Grunde ist es gut, wenn die Ränder der Schale sehr hoch sind oder einen vorspringenden Rand haben. Die Glasplatte wird mit der Kollodiumseite nach oben auf den Teil des Bodens

---

gesetzt, welcher von der Flüssigkeit nicht erreicht wird. Man faßt

1) Zu langes Silbern vermehrt die Gefahr der Verschleierung, besonders bei heißem Wetter oder alten Bädern.

2) Hat das Silberbad 3 bis 4 Grad C und ist überdies der Entwickler kalt, so entwickelt sich langsam ein oberflächliches Bild; bei 15 bis 20 Grad C kommt es rasch und kräftig. Die beste Temperatur ist ungefähr 17 bis 20 Grad C.

3) Zu wenig Bad wird so heftig von der Kollodiumschicht abgestoßen, daß sich meist Flecken bilden.

4) Abgießen des Silberbades aus Küvetten auf das Filter oder in Flaschen ohne Verlust zu ermöglichen legt man an den oberen Rand derselben ein Stück Schreibpapier, so daß es einige Zentimeter vorsteht und einen Ausguß bildet, wie Abb. 29 zeigt (Kleffel).

5) Mit der Schicht nach unten wird bei sehr wenig Bad gesilbert. Man erhält leicht Streifen und Luftblasen.

mit der einen Hand mittels des Silberbadhakens B, während man mit der andern die Schale hebt (Abb. 36). Nun wird die Glasplatte so weit niedergelassen, bis sie die Flüssigkeit berührt, dann läßt man sie los und bringt die Schale plötzlich in eine horizontale Stellung. Die silberhaltige Lösung bedeckt nun auf einmal die ganze Glasplatte.

Man pflegt den Haken stets unter der Glasplatte zu lassen, weil er sonst leicht die äußerst verletzliche Schicht beschädigen könnte.

Die Platte wird dann mittels des Hakens herausgehoben und einige Sekunden senkrecht auf Fließpapier gestellt, damit von der Silberlösung soviel als möglich abtropft. Dann wischt man die Rückseite mit Filtrierpapier ab und legt sie in eine reine trockene Kassette, deren untere Ecken mit Fließpapier belegt sind.

Abb. 35. Marmorflecken.

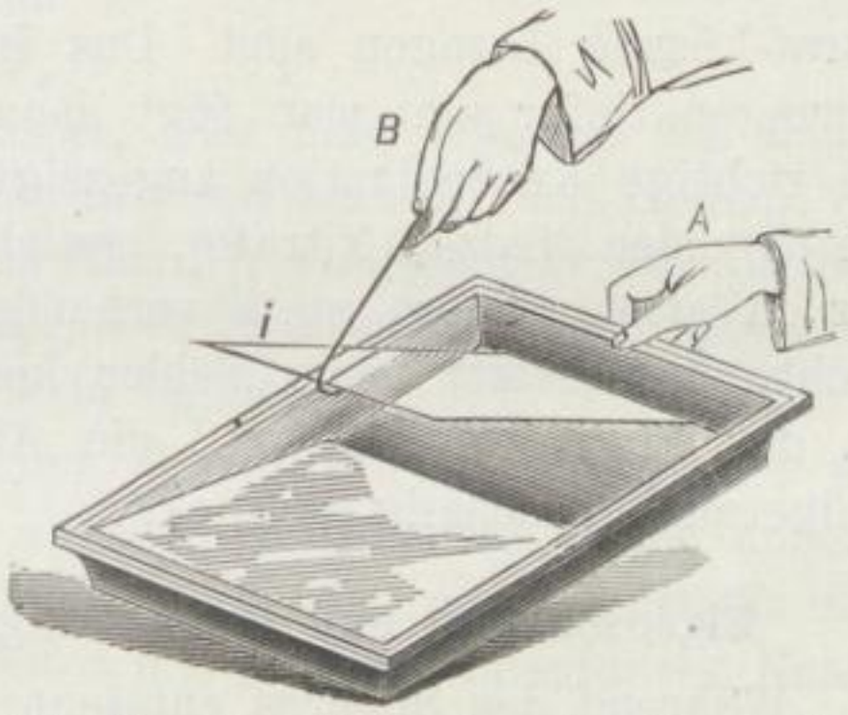


Abb. 36. Das Eintauchen der Glasplatte.

Das Sensibilisieren im Silberbade muß unmittelbar vor der Verwendung der Platte geschehen, sonst erhält die Platte ein durchlöchertes Aussehen und wird transparent, indem sich durch die steigende Konzentration des verdunstenden Silberbades mehr Jodsilber auflöst und den Jodsilbersalpeter in kleinen Kristallen auszuscheiden beginnt.

Der Verbrauch an Silberbad, welches teils mechanisch an der Platte haften bleibt, teils verspritzt wird, beträgt per $^1/_{10}$ qm 8 g [1]), d. i. pro 100 qcm 0,8 g Silbernitrat. Eder fand, daß 100 qcm einer nassen Kollodiumplatte im Durchschnitt 0,58 ccm Silberbad (10prozentig) = 0,058 g Silbernitrat mechanisch anhängen haben, während

1) H. W. Vogel, Lehrb. d. Phot. 1878. S. 285.

die gewaschene Platte nur 0,013 bis 0,02 g metallisches Silber in Form von Jodbromsilber enthält [1]).

Das Negativ-Silberbad wird beim fortgesetzten Gebrauche allmählich ärmer an Silbernitrat; es erschöpft sich um so rascher, je stärker gesalzen das Negativkollodium war. Sinkt der Silbergehalt allzusehr, so silbern sich die Schichten nur ungenügend, bekommen marmorartige Flecken und geben schlechte Matrizen. Man verstärkt in diesem Falle das Silberbad durch Zusatz von kristallisiertem Silbernitrat. — Eine genaue Probe über den Silbergehalt eines Bades liefert nur die chemische Analyse (Titriermethode), welche in Band IV dieses Werkes (Silberkopierverfahren) beschrieben ist. Zur approximativen Schätzung für den praktischen Betrieb genügt aber (falls dem Operateur eingehendere chemisch-analytische Kenntnisse fehlen) auch die Probe mittels des Argentometers, d. i. ein Aräometer, dessen Grade auf den Silbergehalt einer wässerigen Silbernitrat-Lösung bezogen sind. Das Instrument sinkt in schwachen Lösungen tiefer ein; man fügt dann so lange Silbernitrat zu, bis die richtige Konzentration angezeigt ist. Bei dieser Probe stören die fremden Salze (Nitrate), welche die Dichte erhöhen, sowie der in alten Bädern stets vorhandene Alkoholäther, welcher die Dichte herabsetzt; beide Fehler kompensieren sich in der Regel (in der Praxis) derart, daß die Argentometerprobe immer noch einigermaßen zulässig erscheint.

### Eigenschaften und Behandlung alter Negativsilberbäder.

Während des Silberns entsteht durch das Eintauchen der mit Negativkollodium überzogenen Platten auf der Schicht Jodsilber (resp. Bromsilber), während sich Kalium-, Kadmiumnitrat usw. im Bade auflöst und allmählich sich anhäuft, nach dem Prozesse:

$$AgNO_3 + KJ = AgJ + KNO_3.$$

In einem mehrmals gebrauchten Silberbade findet sich also: Kalium-, Ammonium- oder Kadmiumnitrat; es löst sich bis zur völligen Sättigung Jodsilber auf; ferner Alkohol, Äther, neben anderen nicht flüchtigen organischen Substanzen, die von Staub, Albuminunterguß usw. herrühren; durch sekundäre Wirkung entstehen Essigsäure [2]), Aldehyd und andere nicht näher studierte Produkte.

---

1) Vgl. Eder in Dinglers Polytechn. Journ. 1881. Bd. 242, S. 143. Phot. Mitt. Bd. 18, S. 195. Phot. Wochenbl. 1881.

2) Aus alten Silberbädern scheiden sich mitunter weiße seidenglänzende Kristalle von essigsaurem Silber aus (A. Vogel, Phot. Korresp. 1872. S. 96). Auch von Eder beobachtet.

Da die meisten davon schädlich wirken, so arbeiten alte Bäder unsicher, geben Schleier, Flecken, Punkte, geringe Empfindlichkeit. Man suchte diesem Übelstande hie und da abzuhelfen durch den Gebrauch zweier Negativsilberbäder[1]), welche Anordnung (mittels Kuvetten) Abb. 23 darstellt, jedoch keinen Eingang in die Praxis fand.

Abb. 37. Flecken auf Kollodiumplatten.

Solche alte Bäder, welche mit Alkoholäther, fremden Salzen und organischen Substanzen überladen sind und an der Grenze ihrer Brauchbarkeit stehen, geben Schichten, welche den Entwickler schwer annehmen[2]). Man korrigiert sie, indem man sie über Nacht offen in flachen Tassen stehen läßt, damit der Ätheralkohol verdunstet, oder man erwärmt das Bad in einer Abdampfschale. Es können in alten Bädern nach langem Verweilen im Silberbade Flecken von Abb. 37, wolkenartige, bald hellere, bald dunklere Gebilde[3]) entstehen, welche allerdings auch eine Folge von schlechtem Plattenputzen sein können.

In alten Silberbädern kommt häufig zu viel Säure vor, weil das freie Jod des Kollodiums aus dem Silbernitrat neben anderen Produkten Salpetersäure frei macht. Es wird dann unempfindlich. Man stumpft diese Säure am besten mit reinem kohlensauren Natron (Soda) oder doppelt kohlensaurem Natron[4]) ab, indem man so lange

---

1) Es wurde namentlich von Kleffel auf den Nutzen zweier Silberbäder im Kollodium-Negativverfahren aufmerksam gemacht (Zeitschr. f. prakt. Phot. 1880. II, S. 51). Man silbert die mit Jodbromkollodium überzogene Platte in einem Silberbade, bis das Bad einigermaßen glatt abfließt, und stellt sie dann nach einigem Abtropfen 10 bis 30 Sekunden in ein zweites neutrales Silberbad. Dadurch wird erzielt, daß die Hauptmasse der Nitrat in dem ersten Bade bleibt, ebenso alle etwaigen Unreinigkeiten und daß im zweiten Bade die Platte mit einer reinen Silbernitrat-Lösung bedeckt ist, wodurch die Empfindlichkeit steigt. Da im zweiten Bade fast kein Silbernitrat mehr umgesetzt wird, so bewahrt das Bad eine gleichbleibende Stärke. — Vgl. ferner Kreutzers Zeitschr. f. Phot. Bd. 8, S. 79. — Bier empfahl sogar drei Slberbäder (Phot. Archiv. 1876. S. 119).

2) Dies kann auch infolge zu ätherischen Kollodiums der Fall sein, ferner wenn das Kollodium wasserfrei ist s. S. 37.

3) De la Blanchère, L'Art de Phot. 1859. S. 158.

4) Da dieses Salz leichter frei von Chloriden oder Sulfaten zu erhalten ist als die Soda, so benutzen es manche mit Vorliebe.

*

eine Lösung dieses Salzes (1:10) tropfenweise zusetzt, bis der entstandene Niederschlag (Silberkarbonat) beim Schütteln sich nicht mehr auflöst. Das Bad ist dann etwas alkalisch, weil das Silberkarbonat im Silberbad etwas löslich ist; man säuert dann mit Salpetersäure vorsichtig an (1 bis 3 Tropfen pro Liter). — Andere Alkalien zum Neutralisieren des Silberbades sind nicht so praktisch [1]).

Arbeiten alte Silberbäder schleierig, so rührt dies häufig von angehäuften organischen Substanzen her. Solche Bäder restauriert man am besten durch Stellen in die volle Sonne während einiger Tage, wobei eine Dunkelfärbung des Bades eintritt (ein bewährtes Mittel). Durch Selbstzersetzung der organischen Substanzen mit dem Silbernitrat werden erstere zerstört und metallisches Silber ausgeschieden, das als schwarzer Schlamm sich ausscheidet; zugleich wird Salpetersäure frei. Das Bad arbeitet nach dieser Behandlung schleierfrei und wurde bei dieser Selbstzersetzung des Silbernitrates nicht wesentlich im Silbergehalte geschwächt. Sicher wirkt auch Zusatz von schwacher Zyankaliumlösung (1:50), bis eine starke weiße Trübung entsteht [2]), worauf man sonnt oder auch Zusatz von etwas Kochsalzlösung oder Zitronensäure oder zitronensaurem Kali und Sonnen [3]).

Übermangansaures Kali (Kaliumpermanganat) ist eines der bewährtesten und das rascheste Mittel, um ein durch organische Substanzen verdorbenes Silberbad wieder herzustellen; es scheint zuerst von Johnson 1868 angewendet worden zu sein [4]). Man fügt eine einprozentige Lösung dieses Salzes in Wasser so lange tropfenweise zum Silberbade, bis dieses eine durch eine Minute bleibende rosenrote Färbung annimmt. Das im Kaliumpermanganat enthaltene Kali wirkt neutralisierend auf die im Silberbade vorhandene Säure und das Bad nimmt häufig nach Zusatz von Permanganat eine alkalische Reaktion

---

1) Neutralisieren mit Ammoniak, Ätzkali, Ätzkalk usw. erzeugt Silberoxyd, welches sich in salpetersaurem Ammoniak auflöst und den Sättigungspunkt nicht so leicht erkennen läßt. — Silberoxyd wirkt langsam. — Kreide (kohlensaurer Kalk) im Überschuß angewendet, schlägt eine nicht kontrollierte Menge Silberkarbonat nieder.

2) Die Restauration mit Zyankalium wurde zuerst von Tulley 1861 angegeben (s. Phot. News. 1877. S. 165), dann von Borland (Yearbook of Phot. 1877. S. 146) u. A. empfohlen.

3) Spiller (Phot. News. 1877. S. 147).

4) Februarsitzung der London. Phot. Soc.; Phot. Archiv. 1868. S. 77. — Nach H. W. Vogel hat Jacobson zuerst den Vorschlag dieses Mittels gemacht und Crookes es zuerst probiert (Vogels Lehrb. d. Phot. 1878. S. 318).

an (bläut rotes Lackmuspapier); man muß dann mit Salpetersäure vorsichtig ansäuern, bis das Silberbad schwach sauer reagiert (blaues Lackmuspapier schwach rötet). Bei sehr viel organischer Substanz kann sogar eine bläuliche Trübung von ausgeschiedenem Manganoxyd erfolgen, welche man durch Filtrieren beseitigt. H. W. Vogel empfiehlt eine Lösung von 1 T. Kaliumpermanganat, 100 T. Wasser und 1 T. Salpetersäure [1]).

Die organischen Substanzen werden auch durch Eindampfen und Schmelzen des Silberbades entfernt[2]), nachdem man zweckmäßigerweise zuvor das Jodsilber durch Verdünnen mit Wasser ausgeschieden hat (s. S. 75). Das geschmolzene Silbernitrat enthält (abgesehen von dem flüchtigen Ammoniumnitrat) alle nicht flüchtigen Nitrate (Kadmium-, Kaliumnitrat usw.[3]).

---

1) Vogels Lehrbuch der Phot. 1878. S. 318. — Mitunter kann sich aus dem Alkohol zu viel Aldehyd bilden, welches Schleier verursacht; man kocht dann das Bad, nachdem es zuvor mit Hypermanganat behandelt worden war. (Feierabendt, Phot. Mitt. Bd. 10, S. 14).

2) Man dampft in einer großen Porzellanschale zum Trocknen (Vorsicht wegen Aufschäumen, sobald die Masse anfängt trocken zu werden!) und erhitzt über einer Gas-Lampe, bis das Silbernitrat geschmolzen und läßt erstarren. Die Masse ist grau von reduziertem Silber. Man löst in Wasser auf und filtriert. — NB. Geschmolzenes Silbernitrat entzündet sich mit Holz! Man stelle unter die erhitzte Schale eine andere größere für den Fall, daß erstere springt.

3) Abney fand in solchem Silbersalze 100 T. Silbernitrat, 13 T. Kadmium- und 2 T. Kaliumnitrat (Yearbook of Phot. 1872. S. 47).

## NEUNZEHNTES KAPITEL.

# DIE EXPOSITION DER NASSEN KOLLODIUMPLATTE.

Die im Silberbade sensibilisierte „nasse Kollodiumplatte“ muß in gleichmäßig feuchtem Zustande in der Kamera zur Exposition gebracht und dann entwickelt werden. Sie hält sich in gutem Zustande, namentlich bei warmer Witterung, nur 15 bis 30 Minuten[1]) und nur mit besonderer Vorsicht kann man die nasse Kollodiumplatte länger als eine Stunde brauchbar erhalten; sobald das Wasser verdunstet — was an den mit Kollodium dünner bedeckten Stellen zuerst beginnt — fließt der Entwickler nicht leicht und das Bild wird schwach: es bilden sich „Trockenflecken“, d. h. das Jodsilber wird von dem konzentrierten Bade gelöst und die Schicht durchsichtig und unempfindlich, ferner die Flecken, Abb. 22 S. 76, oder weiße Flecken von Staubteilen usw.

Für gewisse Reproduktionen, welche eine sehr lange Expositionszeit erfordern, kann man auf die Rückseite der Platte ein oder mehrere Blätter nasses Fließpapier legen oder Fließpapier, welches mit einer Mischung von Wasser und Äther getränkt ist.

Wenig gebräuchlich ist Vorlegen einer Spiegelscheibe in der Kassette vor die Platte, wie schon Girod[2]) vorschlug, oder Verlangsamen des Eintrocknens der Schicht durch Zusatz von Substanzen zum Silberbade, welche Feuchtigkeit festhalten, z. B. zerfließliche Salze, wie Zinknitrat[3]), Magnesiumnitrat[4]), Nickelnitrat[5]), oder

---

1) Ist die Verdunstung des Wassers aus einer solchen Platte gehindert, so hat sie noch 24 Stunden nach ihrer Präparation ihre Empfindlichkeit (Gaudin, La Lumière. 27. Mai 1854).

2) La Lumière. 19. Mai 1853. Journ. Phot. Soc. London. Bd. 1, S. 113.

3) Spiller und Crookes 1854 (Journ. Phot. Soc. London. Bd. 1, S. 205).

4) Spiller und Crookes (ebendas. Bd. 2, S. 6).

5) Spiller und Crookes (Kreutzers Jahrber. Phot. 1856. S. 66).

Zucker[1]), Gelatine[2]), Glyzerin[3]) usw.; oder Baden der gesilberten Platten in Honig[4]), Oxymel (d. i. Sauerhonig[5]), Leinsamenschleim[6]), wodurch allerdings sehr viel Silbernitrat abgespült wird und deshalb solches zum Entwickler gegeben werden muß.

Man kann auch die im gewöhnlichen Silberbade sensibilisierte Platte in ein zweites verdünnteres Silberbad tauchen, z. B. in ein 5prozentiges. — Oder man wäscht die sensibilisierte Platte sorgfältig ab, badet sie mit einer Lösung von salpetrigsaurem Kali (1:50), exponiert, wäscht vor der Entwickelung, taucht wieder in das Silberbad und entwickelt[7]).

---

1) Gaudin (La Lumière. 22. April 1854) u. A.

2) 20 g Gelatine auf 1 Liter Silberbad (Liébert, La Phot. en Amérique. 1878. S. 187).

3) Pollack 1856 (Journ. Phot. Soc. London. Bd. 2, S. 309. Kreutzers Jahrbericht Phot. 1856. S. 65); Spiller und Crookes (Journ. Phot. Soc. London. Bd. 3, S. 44. Kreutzers Jahrber. 1856. S. 65) u. a. Z. B. 10 g Silbernitrat, 50 ccm Glyzerin und 80 bis 100 ccm Wasser. — Dampft man glyzerinhaltige Silberbäder ein und schmilzt den Salzrückstand, so tritt explosionsartige Entzündung ein.

4) Shadboldt (Journ. Phot. Soc. London. 6. Juli 1854. Bd. 2, S. 4) u. a.

5) Honig und Essigsäure: Llewelyn (Journ. Phot. Soc. London. Bd. 3' S. 24. Kreutzers Jahrber. 1856. S. 67).

6) Frank de Villecholle (Bull. Soc. franç. 1856. S. 311. Kreutzers Jahrber. Phot. 1856. S. 67).

7) Abney (Bull. Assoc. Belge de Phot. 1880. S. 340).

## ZWANZIGSTES KAPITEL.

# DAS ENTWICKELN DER NASSEN KOLLODIUMPLATTEN.

Als Entwickler für nasse Kollodiumplatten kommt derzeit nur Ferrosalz, insbesondere Eisenvitriol = Ferrosulfat ($FeSO_4 + 7\,H_2O$) in Betracht, vielleicht noch sein Doppelsalz, das Ammoniumferrosulfat = schwefelsaures Eisenoxydulammoniak [$FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 + 6\,H_2O$].

Beim Übergießen der nassen Kollodiumplatte mit Eisenvitriollösung mischt sich diese mit dem anhängenden Silbernitrat und reduziert allmählich metallisches Silber unter Bildung von Ferrisalzen nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Ferrosulfat}}{6\,FeSO_4} + \underset{\text{Silbernitrat}}{6\,AgNO_3} \rightarrow \underset{\text{Ferrisulfat}}{2\,Fe_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Ferrinitrat}}{2\,Fe(NO_3)_3} + \underset{\text{Silber}}{Ag_2}.$$

Dieser Prozeß führt aber nicht zur völligen Ausscheidung von metallischem Silber, sondern kommt zu einem Gleichgewichtszustand, in welchem Silbernitrat neben dem Ferrosalz nebeneinander unverändert bleiben: In dem Zeitpunkte des Aufhörens des Ausscheidens von Silber im Entwicklergemisch bleibt die Entwicklung des latenten Lichtbildes stehen — fügt man aber neuerdings Ferrosalzlösung (frischen Eisenvitriolentwickler) zu, so schreitet die Ausscheidung nach bekannten chemischen Gesetzen weiter vor; ebenso beim Zusatz von frischer Silbernitratlösung. — Reine Eisenvitriollösung (ohne Silbernitrat) vermag die nasse Kollodiumplatte nicht zu entwickeln, sondern nur silberhaltige. — Anhäufung des Ferrisalzes am Entwickler verzögert die Entwicklung ein wenig, wirkt schleierwidrig, vermehrt die Kontraste, vermindert aber ein wenig die Empfindlichkeit.

Es kommen hier nur schwache Reduktionsmittel in Betracht, die in Mischung mit Silbernitrat anfänglich klar bleiben, dann allmählich Silber reduzieren (in übersättigter Lösung), das sich allmählich in Form feinster Partikelchen (Körnchen) an die belichteten Jodsilberstellen anlagert und das Entstehen des negativen Bildes

bewirkt. Später trübt sich die ganze Lösung zufolge Ausscheidung eines pulverigen Silberniederschlages, aber dieser trägt nicht mehr zur Entwicklung bei. — Wirken die Entwicklerlösungen allzu stark reduzierend, so werden sie in diesem Sinne zersetzt, bevor die Entwicklung des latenten Lichtbildes lokalisiert ist und es entstehen Totalschleier.

Das Eisenvitriol, welches gegen Ende der 50er Jahre das Pyrogallol als Entwickler im nassen Kollodiumverfahren mit Jodbromsalzen verdrängt hat, gestattet kürzere Exposition und gibt Silber von hellerer Farbe, welches bei geeigneter Zusammensetzung ganz weiß erscheinen kann (s. Ferrotypie usw.). Das durch Pyrogallol gefärbte Silber ist dunkler gefärbt und besitzt größere Deckkraft; die dunkle Färbung rührt von einem Gehalte an organischen Substanzen her, die sich mit Ammoniak oder verdünnten Säuren ausziehen lassen.

Es ist bemerkenswert, daß sich das durch Eisenvitriol gefällte Silber sehr leicht an rauhe und unreine Stellen des Glases anlegt und so graue Flecken bildet. Diese Eigenschaft besitzt das durch Pyrogallol gefällte Silber auch, aber in viel geringerem Grade.

### Manipulationen beim Entwickeln nasser Kollodiumplatten.

Wir wollen zuerst den Vorgang beim Entwickeln im allgemeinen beschreiben.

Wenn die Glasplatte aus der Kassette genommen worden ist, wird die untere Seite mit Löschpapier abgewischt, um abgetropftes Silberbad zu entfernen, welches sonst Flecken verursachen würde.

Die Schicht zeigt keine Spur eines Bildes, dieses tritt aber sofort hervor, wenn man die belichtete Oberfläche mit dem Entwickler übergießt. Man nimmt die Platte zwischen Daumen und Zeigefinger, ganz so wie beim Aufgießen des Kollodiums. Der Entwickler, welcher vorher in ein passendes Glas mit Ausguß (Abb. 38 und 39) gegossen wurde, wird mit einem Male rasch über die Oberfläche der fast horizontal gehaltenen Glasplatte verbreitet, indem man diese beim Aufgießen so neigt, daß die Lösung sich o h n e A n h a l t e n ausbreitet[1]). Man gießt nicht viel mehr Entwickler auf die Platte als nötig ist, dieselbe reichlich zu bedecken. Das Aufgießen

1) Große Platten können auch in Tassen entwickelt werden. Jedoch ist dies nicht empfehlenswert, denn es gewinnen nasse Kollodiumplatten, welche man in größere Mengen von Entwicklungsbädern t a u c h t (badet), nicht leicht g e n ü g e n d e Kraft, weil das zum Entwickeln notwendige Silbernitrat abgespült und zu sehr verdünnt wird.

geschieht in einem Zuge von der Kante der Platte aus[1]); während der Entwicklung wird die Platte beständig bewegt.

Das Bild erscheint allmählich. Sobald man glaubt, daß es hinlänglich hervorgekommen ist, gießt man den Entwickler ins Glas zurück und beurteilt gegen ein gelbes Fenster, ob das Bild genügend dicht geworden ist (s. Abb. 40), wenn nicht, setzt man die Entwicklung fort, indem man die Flüssigkeit aus dem Glase wieder aufgießt.

Wird der Entwickler abgestoßen und verteilt sich in Adern, so gibt dies unvertilgbare marmorartige Flecken; er enthält dann

Abb. 38.

Abb. 39.

Gläser zum Giesen des Entwicklers.

Abb. 40. Entwickeln des Negativs.

zu wenig Alkohol, oder das Silberbad ist sehr ätherreich, oder das Kollodium zu arm an Wasser (s. S. 37).

Man soll den Hervorrufer zuerst auf den oberen Teil der Glasplatte gießen, weil beim Aufgießen auf den unteren Teil unfehlbar Flecke entstehen, da hier das Silbernitrat im Überschusse vorhanden ist. Aus diesem Grunde darf man nicht vergessen, das Glas nach dem Empfindlichmachen stets so zu halten, daß die Seite, wo die Silberlösung abtropfte, sich unten befindet.

---

1) Der Entwickler darf nicht von oben auf eine einzige Stelle gegossen werden, denn das Silbernitrat würde dort fortgespült werden und ein durchsichtiger Fleck entstehen.

Gewöhnlich ist bei mittlerer Temperatur das Bild in einer Minute hinlänglich herausgekommen; wenn man die Entwicklung forcieren muß, wird es stets unvollkommen bleiben. Bisweilen soll man aber auch schon in einer halben Minute die Entwicklung unter-

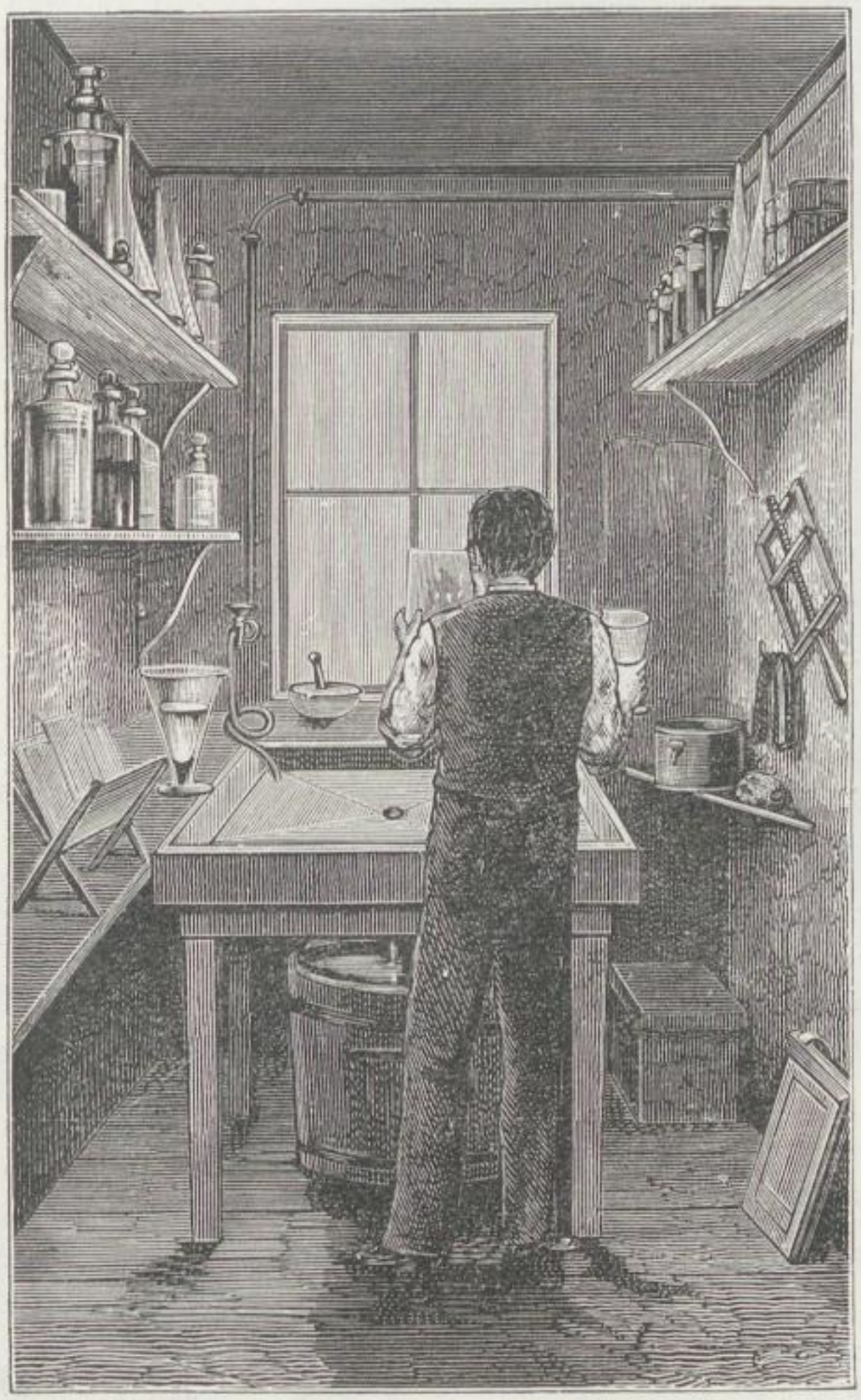

Abb. 41. Einrichtung der Dunkelkammer zum Entwickeln.

brechen, damit das Bild nicht zu dunkel werde. In der Kälte dauert dagegen das Entwickeln länger. Die Erfahrung kann hierbei allein den Operateur leiten.

Sobald die Eisenvitriollösung die Glasplatte überdeckt, treten zuerst die hellsten Lichter hervor, einige Sekunden später erscheinen die andern Details der Reihe nach und das ganze Bild gewinnt

allmählich an Kraft. Wenn man nicht eine lange Übung in dieser Operation besitzt, hält es sehr schwer, den richtigen Augenblick zu treffen, wo der Entwickler von der Platte gespült werden muß.

Abb. 42. Dunkelkammer.

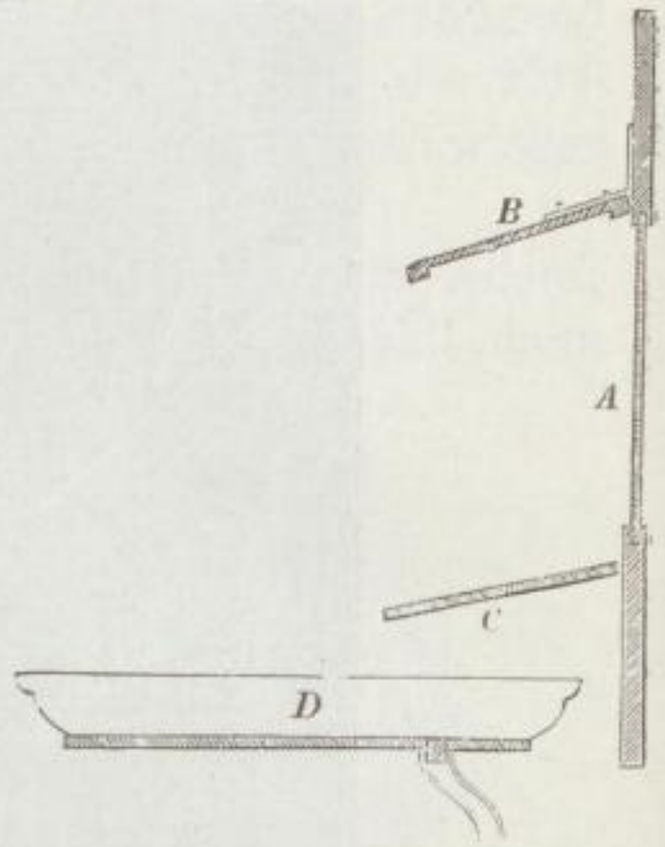


Abb. 43. Entwicklungstrog.

Sobald man aber glaubt, daß das Bild hinreichend herausgetreten ist, läßt man die Glasplatte abtropfen und spült sie mit einer Wasserbrause ab (Abb. 44). Das abfließende Spülwasser ist reich an Silber und soll aufgesammelt werden.

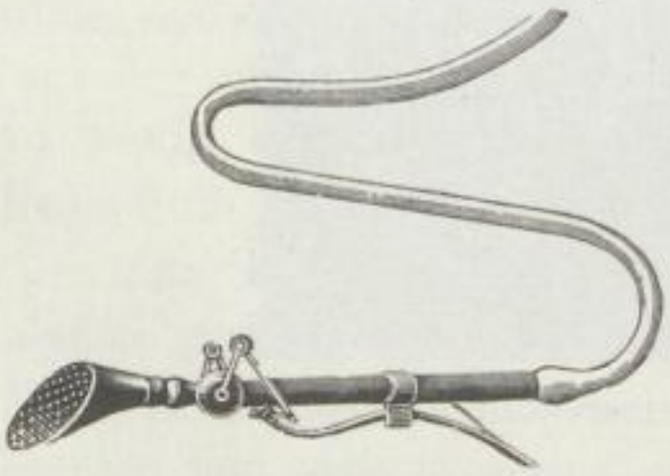

Abb 44. Wasserbrause.

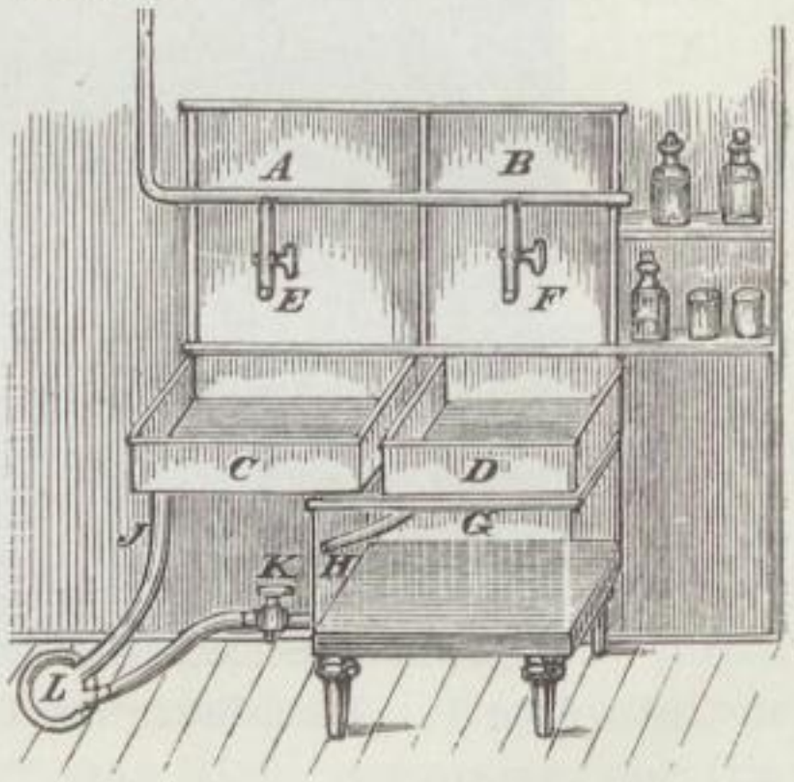


Abb. 45. Spültrog.

Entwickelt und gewaschen wird über einem geräumigen Troge (wie Abb. 41 vorstellt) oder einer Wanne (mit Blei ausgefüttert), deren Boden eine mit einem Abflußrohre versehene Öffnung hat und sich in der Nähe eines Fensters befindet, wie Abb. 41 und 42 zeigen, und am besten eine gegen die Abflußöffnung geneigte Boden-

fläche hat. Um das Fortschreiten der Entwicklung besser zu überwachen, kann man [1]) nächst dem gelben Fenster *A* einen Spiegel *B* und eine weiße Schieferfläche *C* anbringen (Abb. 43); von welcher letzteren der ins Innere geworfene Lichtschimmer die Beurteilung der Negative erleichtert; jedoch steht diese Vorrichtung sehr wenig in Anwendung.

Eine ältere Dunkelkammer-Einrichtung einfachster Art aus der Anfangszeit der Photographie (um 1860) ist in Abb. 42 abgebildet.

Die Unterbrechung der Entwicklung erfolgt durch Abspülen mit einer Wasserbrause (Abb. 44).

Abb. 46.
Entwicklung großer Platten.

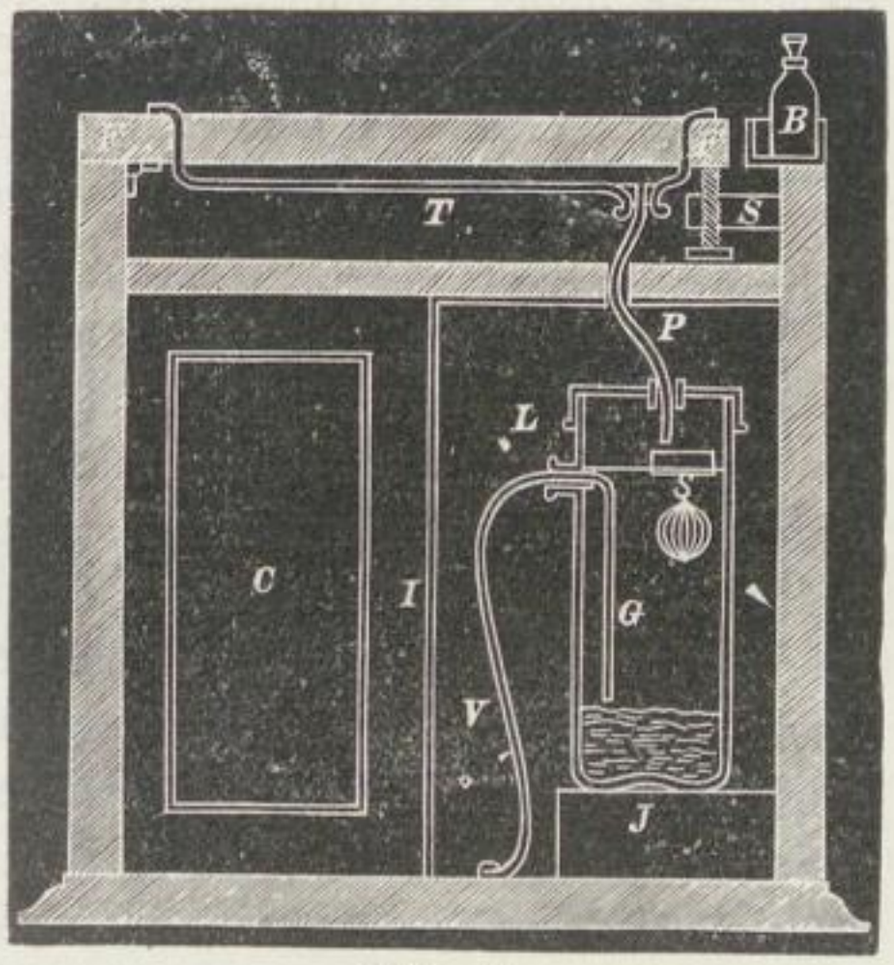


Abb. 47.
Entwicklungstrog u. Sammelgefäß für Silber.

Bei manchen Prozessen fließen silberhaltige Waschwässer ab (z. B. beim nassen Kollodiumverfahren nach dem Entwickeln usw.). Man sammelt sie in einem großen Behälter, während die silberfreien Waschwässer direkt in den Kanal abfließen.

Es ist gut, das Waschen über Trögen vorzunehmen, wie solche Abb. 45 darstellt. Aus dem einen Trog (*C*) fließt das Spülwasser (durch *J*) direkt in den Kanal (*L*). Aus dem zweiten Troge (*D*) dagegen in einen Behälter (*G*), worin das Silber durch Kochsalz, Kupfer usw. präzipitiert wird, während das überstehende Wasser von Zeit zu Zeit durch *K* abgelassen wird. Das Rohr *H* führt die Spülwässer ganz an die Wand, so daß der Bodensatz nicht aufgerührt wird.

Große Platten, welche schwierig zu handhaben sind und deren Bewegung zur Verteilung des Entwicklers mittels der freien Hand

---

1) Nach Gulliver (Kreutzers Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 4. S. 98; aus Phot. News).

nur schwierig durchzuführen war, legt man auf einen im Troge stehenden Träger („Bock“ oder „Pilz“), so daß sie in der Mitte horizontal aufruhen, wie dies Abb. 46 versinnbildlicht.

Die Waschwässer, welche Silberbad und Entwicklungs- und Silberverstärkungsablauf enthalten, werden meistens separat von den Fixierbädern gesammelt, weil das Silber leichter und reiner aus ersteren geschieden werden kann.

Abb. 47 zeigt eine ältere Anordnung[1]) eines Entwicklungstroges, welche allerdings nicht völlig empfehlenswert erscheint, weil sie etwas kompliziert ist und Chlorsilber in gesättigter Kochsalzlösung nicht unbedeutend aufgelöst wird; weshalb Ausfällen des ganzen Silbers mittels Zink (oder Kupfer usw.) vor dem Beseitigen der Waschwässer empfehlenswerter ist.

Der Ablauf *T* selbst ist in einen Holzrahmen *FF* eingelassen, welcher an dem einen Ende so mit Scharnieren befestigt ist, daß er über einen starken aufrechten Teil fällt, welcher über den Deckel eines tragbaren Schrankes *C* hervorsteht; das andere Ende des Rahmens ruht auf einer starken Holzschraube *S*, welche durch einen Arm geht der an einem, dem Schranke gegenüber stehenden aufrechten Teile befestigt ist; dadurch kann man den Ablauf wagrecht oder dessen eines Ende tiefer stellen, um die Ableitung nach Beendigung der Arbeit zu erleichtern. Eine vulkanisierte Kautschukröhre *P* führt alle Flüssigkeit in den Niederschlagskrug *J*, welcher auf einem Holzblocke in einem der Fächer des Schrankes steht. Dieser besteht aus einem Glaskruge, dessen Hals an einer Seite etwa in einem Fünftel der Höhe von oben durchbrochen ist; hier wird ein durchbohrter Kork eingepaßt, durch welchen von inwendig die Biegung des kurzen Armes eines Hebers *G* führt; dieser Teil besteht aus einer Glasröhre, an deren hervorstehendem Ende eine vulkanisierte Kautschukröhre *V* befestigt ist, welche den langen Arm des Hebers bildet. Der Deckel des Kruges *L* besteht aus Guttapercha, und hat in der Mitte eine Öffnung für die Abzugsröhre *P*; ein Stück Chlornatrium wird in Musselin eingebunden und so aufgehängt, daß es nahe der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt, mit welcher der Krug gefüllt wird. Das Ende des Hebers wird in irgend einen passenden Abfluß eingeführt. Das Wirken der Vorrichtung besteht darin, daß jede Flüssigkeit, welche in den Krug gelangt, mit Salz gesättigt wird, wodurch das Silber als Chlorsilber

---

1) Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 178; aus Brit. Journ.

sich niederschlägt. Sobald die Flüssigkeit bis zur Biegung des Hebers steigt, beginnt dieser zu arbeiten und der Krug wird geleert. Wenn der Chlorsilber-Niederschlag fast an das untere Ende des Hebers reicht, muß er weggenommen werden, da er sonst mit der abfließenden Wassersäule hinausgezogen würde; wenn das Salz im Musselinsacke aufgelöst ist, muß neues nachgefüllt werden. Das Eintreten dieser beiden Umstände sieht man durch den Glaskrug. Eine Tür schließt diesen Teil des Schrankes ab; das andere Fach ist mit Schubern und Leisten zum Verpacken von Flaschen, Bädern usw. versehen. Rechts vom Ablaufe befindet sich ein fester Trog *B* für Flaschen und Entwicklungsgefäße. Links ist auf einem Arme über dem Ablaufe ein Wasserfilter angebracht, und rechts eine große Glasflasche mit einem Zapfen aus Buchenholz für das destillierte Wasser, unter den Ablauf hält man eine mit Wasser gefüllte Guttaperchaschale, in welche man alle verdorbenen Platten legt, bis die Häutchen abgerieben werden; diese wird von Zeit zu Zeit samt den verdorbenen Häutchen in den Krug *J* geleert.

## A. Die gewöhnliche Entwicklung mit Eisenvitriol (Ferrosulfat).

Nachstehend teilen wir bewährte Vorschriften für den Eisenentwickler mit und bemerken, daß alle Eisenlösungen als Entwickler im frischen, d. i. nicht oxydierten Zustande am schnellsten wirken, während alte Entwickler — in welchen durch die Wirkung der Luft allmählich das Eisenoxydulsalz in Eisenoxydsalz übergeht und dabei rot wird — langsamer wirken, aber auch klarere Bilder erzeugen. Für Halbtonbilder zieht man erstere, bei Reproduktionen von Kupferstichen usw. mitunter letztere vor. Gewisse Zusätze, z. B. Kupfervitriol, wirken als Verzögerer, so daß beim Hervorrufen die Schatten zurückgehalten werden und klar bleiben, während die Lichter starke Deckung annehmen. Den Entwickler pflegt man nicht zweimal zu verwenden, weil er dann viel längere Exposition verlangt und harte Bilder gibt.

Eder empfiehlt auf Grund seiner langjährigen Erfahrung:

a) Für Halbtonbilder (besonders für weiches Kollodium A, Seite 67):

| | |
|---|---|
| Eisenvitriol . . . . . | 40 g, |
| Eisessig . . . . . | 30 g, |
| Alkohol . . . . . | 30 ccm, |
| Wasser . . . . . | 1000 ccm. |

b) Für Autotypie, Strichreproduktionen oder kontrastreiche Negative:

Erste Vorschrift: Eisenvitriol . . . . . 30 g,
Kupfervitriol . . . . . 16 g,
Eisessig . . . . . 50 ccm,
Alkohol . . . . . 30 ccm,
Wasser . . . . . 1000 ccm.

Zweite Vorschrift: Eisenvitriol . . . . . 20 g,
Konzentrierte Schwefelsäure 1,3 ccm,
Alkohol . . . . . 30 ccm,
Wasser . . . . . 1000 ccm.

Die erste Vorschrift (mit Kupfervitriol) ist für Reproduktionszwecke besonders zu empfehlen. Der zweite Entwickler (mit Schwefelsäure) hat nur den Vorzug der größeren Wohlfeilheit, gibt aber keinen so feinen Silberniederschlag als der vorige; für gewöhnliche photolithographische Arbeiten ist er aber sehr gut verwendbar.

Außerdem geben wir im nachfolgenden noch eine Zusammenstellung anderer bewährter Entwicklervorschriften, wie sie zur Zeit der Porträtphotographie mit Kollodium (vor Erfindung der Bromsilbergelatineplatte) gebräuchlich waren.

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| Eisenvitriol . . . . . | 6 T. | 2½ . | 3 g | 3 T. |
| Eisessig . . . . . | 3 „ | 3—4 „ | 2.5 ccm | 3 „ |
| Wasser . . . . . | 100 „ | 100 „ | 100 „ | 100 „ |
| Alkohol . . . . . | — | — | 2,5 „ | 9 „ |

I. ist Vogels[1]) Entwickler für Porträte und Landschaften; II. für Strichreproduktionen; zu beiden fügt man 2 T. Alkohol auf obiges Quantum, wenn das Silberbad alt ist; III. Monckhovens Porträt-Entwickler[2]); IV. Kleffels Entwickler[3]).

Statt des teuren Eisessigs kann man nach H. W. Vogel als Ersatz eine kleinere Quantität Schwefelsäure nehmen[4]).

Für Reproduktionen von Zeichnungen und Landkarten usw. ist noch folgender Entwickler empfehlenswert: 350 T. Eisenvitriollösung (1:10) und 70 T. Eisessig werden vermischt mit 22 T. salpetersaurem

1) Vogels Lehrb. d. Phot. 1878. S. 286.
2) Monckhovens Traité Phot. 1880. S. 167.
3) Kleffels Handb. d. Phot. 1880. S. 182.
4) Vogels Lehrbuch d. Phot. 1878. S. 286.

Bleioxyd gelöst in 350 T. Wasser; worauf man absetzen läßt und filtriert[1]). Über die Eigenschaften des gebildeten Ferronitrates und andere Vorschriften s. S. 100.

Monckhovens Entwickler für Strichreproduktionen ist[2]): 100 T. Wasser, 5 T. Eisenvitriol, 1 T. Weinsäure. Das Bild erscheint damit langsam (nach 30—40 Sekunden), kräftigt sich aber bei genügender Entwicklung enorm. Wir ziehen den kupferhaltigen Entwickler vor (Eder) — s. S. 102. —

Der Alkohol soll dem Entwickler die annähernd gleiche Dichte mit jener des Silberbades, welches die empfindliche Platte deckt und Alkoholäther enthält, geben, sonst mischen sich die Flüssigkeiten nicht gut, bilden fettartige Streifen und Adern, welche nur eine teilweise Reduktion veranlassen. Der Alkoholzusatz ist deshalb bei frischen Bädern nicht notwendig, und auch dann weniger, wenn die Eisenlösung Essigsäure enthält. Statt des gewöhnlichen Alkohols (Äthylalkohol) kann Methylalkohol verwendet werden[3]). Auch denaturierter Spiritus kann als Zusatz zum Eisenvitriolentwickler ohne Nachteil verwendet werden.

Die Eisenentwickler wirken sehr verschieden, je nachdem sie mehr oder weniger Ferrosulfat enthalten. Wenn man eine gewisse Grenze nicht überschreitet, geben die starken Entwickler weniger Kontraste oder richtiger gesagt eine gleichmäßiger dichte Reduktion an den Lichtern und Halbschatten als die schwachen Entwickler, und liefern deshalb weichere Bilder und erfordern ferner eine kürzere Expositionszeit. Die verdünnten Entwickler arbeiten klarer[4]), ent-

1) Volkmer, Die Technik der Reproduktion 1880 (Mitt. über Gegenstände des Artilleriewesens).

2) Monckhovens Traité de Phot. 1880. S. 163.

3) Noël schreibt dem mit Methylalkohol versetzten Entwickler sogar eine größere Empfindlichkeit zu (Phot. Korresp. 1874. S. 213; aus Bull. Soc. franç.).

4) Vgl. hierüber besonders Rottier und Waldack (Bull. Assoc. Belge Phot. 1875. Bd. 2, S. 94. Archiv 1875). — s. später. — Gaudin veröffentlichte bald nach Entdeckung des Kollodiumverfahrens, daß konzentrierte Lösungen wegen der raschen Wirkung oft Streifen geben und Lösungen von 1 : 10 schon gut arbeiten, verdünnte Lösungen aber empfehlenswerter sind (Horns Phot. Journ. 1854. II, S. 81; aus La Lumière.) — Nach Winstanley wirkt eine nicht angesäuerte konzentrierte Eisenvitriol-Lösung (1 : 2) nicht besser (d. h. nicht detailreicher und dichter) als eine Lösung 1 : 8. Wohl aber zeigt sich ein Unterschied, wenn man die Lösung noch weiter verdünnt. Eine Lösung 1 : 16 bewirkt bedeutend größere Intensität, bringt aber etwas weniger Details als die stärkeren Lösungen. In allen Fällen aber bringt der stärkere Entwickler das Bild rascher als der schwächere. Sehr verdünnte Lösungen, z. B. 1 : 100, geben nicht nur viel weniger Details, sondern auch weniger Intensität als konzentrierte

wickeln langsamer und reicher an Kontrasten zwischen Licht und Schatten.

Die Konzentration der Eisenvitriollösung kann von 2 bis 10 Teilen auf 100 Teile Wasser schwanken. Die gebräuchliche Konzentration ist 3 bis 6 Teile Eisenvitriol auf 100 Teile Wasser. Stärkere Lösungen wendet man nur ausnahmsweise für sehr kurze Expositionen an, weil die Negative leicht monoton und schleierig werden [1]). Wenn die Bilder infolge der Zusammensetzung des Kollodiums usw. zur Flauheit neigen, so sind verdünnte Entwickler am Platze.

Die Temperatur hat auf den Entwicklungsprozeß großen Einfluß. An heißen Sommertagen bilden sich beim Entwickeln leicht Schleier, den Negativen mangelt es an Kraft und Brillanz. Im Winter vermindert sich die Empfindlichkeit; sinkt die Temperatur der Platten und Bäder unter 10 Grad C, so werden die Bilder häufig hart und unharmonisch. Gegenmittel sind im ersten Falle Abkühlen des Silberbades und Entwicklers durch kaltes Wasser, sowie Kühlhalten der Platten während der Exposition durch dahinter gelegtes nasses Papier; Verdünnen des Entwicklers mit $^1/_3$ Wasser [2]); Vermehrung der Säure im Silberbade und Entwickler [3]). Kälte schadet im allgemeinen weniger, sobald nur nicht die Platte einfriert; man nimmt dann stärkere Entwickler und erwärmt diese sowie das Silberbad schwach (auf ungefähr 20 Grad C). Haben Glasplatten und Entwickler bedeutend verschiedene Temperatur, so entstehen leicht Flecken [4]).

---

Lösungen. Dies erklärt sich daraus, daß der ganz schwache Entwickler nicht hinreicht, das anhaftende Silberbad in genügender Masse zu reduzieren. Diese Angaben gelten bei reiner, nicht angesäuerter Eisenvitriol-Lösung (Phot. Mitt. 1874. Bd. 11, S. 179; auch Phot. News und Brit. Journ.).

1) Le Gray, der Erfinder des nassen Kollodiumverfahrens, wendete eine starke Eisenlösung an (500 g Wasser, 50 g Eisenvitriol, 10 Tropfen Schwefelsäure, 10 g Essigsäure; Le Gray, Photographie 1852. S. 104). — Godard (ABC de la Phot. 1854. S. 22) empfahl 5proz. Lösung: 5 T. Eisenvitriol, 100 T. Wasser, 15 T. Eisessig, was noch heute gebräuchlich ist. — Jedoch gelingt die Entwicklung auch mit einer kalt gesättigten Eisenvitriol-Lösung.

2) Man wendet oft im Sommer eine 3 proz. Eisenvitriol-Lösung an, im Winter eine 5—6prozentige.

3) Entsteht bei großer Hitze im Sommer Schleier, so verdoppele man die Essigsäure im Entwickler.

4) Eisblumen auf gefrorenen Platten treten stärker hervor, wenn man dieselben vor dem Entwickeln auftaut, als wenn man sofort entwickelt (Krüger, Licht. 1872. S. 284). — Durch ein glyzerinhaltiges Silberbad kann man das Frieren erschweren (England und Chermside, Phot. News. 1875. S. 1).

Durch Erwärmen des Entwicklers wird das Bild rasch zum Erscheinen gebracht und die Expositionszeit wird abgekürzt, freilich auf Kosten der Brillanz des Bildes; durch teilweises Erwärmen eines Teiles der Platte mittels eines untergestellten Wachslichtes während der Entwicklung kann ein Teil des Bildes besser herausgebracht werden[1]).

Der Verbrauch des Entwicklers beträgt per $^1/_{10}$ Quadratmeter 200 bis 300 ccm[2]).

### Modifikationen des Eisenentwicklers.

An Stelle des Eisenvitriols führten Meynier das viel luftbeständigere schwefelsaure Eisenoxydulammoniak (Ammoniumferrosulfat) im Jahre 1863[3]) und Eder und V. Toth das Natriumferrosulfat[4]) im Jahre 1876 in die Photographie ein. Obwohl die Salze, als auch deren Auflösungen haltbarer als gewöhnlicher Eisenvitriol sind, finden die ersteren wegen des höheren Preises gegenwärtig wenig Anwendung.

Diese Doppelsalze halten sich sowohl in fester Form als in Lösung besser als das Eisenvitriol, entwickeln sicher und rein und geben dieselbe Empfindlichkeit wie letzteres; mitunter kann man größere Zartheit der mit Eisendoppelsalz entwickelten Bilder beobachten.

Wenn man äquivalente Entwickler verwenden will, verwende man statt 5 T. kristallisierten Eisenvitriol je 7 T. Ammoniumferrosulfat oder gleichfalls 7 T. Natriumferrosulfat. —

Dasselbe erreicht man, wenn man im Entwickler auf je 5 g kristallisiertes Eisenvitriol 5,7 g kristallisiertes Natriumsulfat (Glaubersalz) zusetzt, wobei sich das Natriumferrosulfat bildet; der Silberniederschlag wird zufolge dieses Zusatzes feiner (Eder).

Essigsaures Natron und Ammoniak, essigsaures Bleioxyd (Bleizucker) und andere essigsaure Salze zu Eisenvitriol gemischt bewirken die Entstehung von Ferroazetat, welches rasch reduziert und den Niederschlag dunkler färbt. Bleizucker bildet mit Eisenvitriol einen Niederschlag von unlöslichem Bleisulfat, während Ferroazetat gelöst bleibt. Diese Beobachtung bei den Azetat-Entwicklern

---

1) Z. B. das Gesicht bei Kindern mit weißen Kleidern (Nicholas, Phot. Archiv. 1876. S. 118).

2) H. W. Vogels Lehrb. d. Phot. 1878. S. 286.

3) Phot. Archiv. 1863. S. 105. Böttgers Polytechn. Notizbl. 1863. S. 240.

4) Phot. Korresp. 1876. S. 147.

machten Gaudin[1]), Hardwich[2]), Krüger[3]), Rottier und Waldack[4]), Eder und andere.

Wenn man einem Eisenvitriolentwickler eine kleine Menge Ferroazetat einverleibt, so bemerkt man im allgemeinen eine sehr merkliche Vermehrung der Empfindlichkeit. Infolge dieses Zusatzes ist es möglich, sehr intensive und harmonische Negative zu erhalten, aber leider legt sich meistens ein leichter Schleier über die Platte.

Ein essigsäurehaltiger Eisenvitriolentwickler (5 Prozent Eisenvitriol, 5 Prozent Essigsäure) erhält durch das Einlegen von Eisenstücken nach einigen Stunden eine Vermehrung seiner entwickelnden Kraft. Diese Erscheinung erklärt sich durch die Bildung einer geringen Menge Ferroazetat. Größere Mengen bewirken Schleier.

Viele „Rapid-Entwickler", welche zum Teil als Geheimmittel um teures Geld verkauft wurden[5]), enthielten Ferroazetat, welches mittels verschiedener Salze gebildet wurde. Man setzte zum gewöhnlichen Eisenentwickler $^1/_8$ bis $^1/_2$ Natriumazetat vom Gewichte des angewendeten Eisenvitriols zu oder (nach Henderson) $^1/_{10}$ essigsaures Bleioxyd usw.

Ähnlich wie Natriumazetat wirkt ameisensaures Natrium[6]), welches aber sehr wenig benutzt wurde.

Salpetersaures Eisenoxydul (Ferronitrat), welches nur in verdünnter Lösung existieren kann, entsteht unvollständig durch Zusatz von Salpeter, vollständiger durch Zusatz von Barium- oder Bleinitrat zu Eisenvitriol; die beiden letzteren bilden unlösliche Niederschläge der schwefelsauren Salze, von welchen man abfiltriert. Entwickler, welche (neben Eisenvitriol) Ferronitrat enthalten, schlagen weißes metallisches Silber nieder, reduzieren langsam, sicher und ohne Verschleierung. Sie eignen sich für Negative nach Zeichnungen, besonders aber wegen der weißen Farbe zu Kollodium-

---

1) Horns Phot. Journ. 1854. Bd. 2, S. 82.

2) Hardwichs Manual of phot. Chemistry. 1859; Deutsche Ausgabe 1863.

3) Krügers Universal-Lehrb. d. Phot. 1864. S. 385.

4) Bull. Assoc. Belge de Phot. Bd. 2, S. 93. Phot. Archiv. 1875.

5) Vgl. Eders Abhandlung in Dinglers Polytechn. Journ. 1880. Phot. Wochenbl. 1880. S. 194.

6) Dieses Salz gibt mit Eisenvitriol ameisensaures Eisenoxydul, welches bei kurzer Exposition kräftige Negative gibt (Bottone, Phot. News. 1885. S. 269). Es ist aber Gefahr der Verschleierung vorhanden.

positiven [1]). Ein im Negativverfahren gebräuchliches Rezept ist S. 96 mitgeteilt.

Säurezusatz zum Eisenentwickler — speziell dem Entwickler mit Eisenvitriol — ist nicht unerläßlich notwendig und man kann selbst mit starken nicht angesäuerten Eisenlösungen gute Bilder erhalten [2]), besonders wenn man schwefelsaures Eisenoxydulammoniak verwendet oder einen Zusatz von Zucker, Glyzerin usw. gibt.

Ein Säurezusatz wurde jedoch seit den ersten Anfängen fast immer vorgezogen, weil die Wirkung regelmäßiger und besser zu überwachen ist, die Platten klarer und brillanter werden, die Eisenlösung sich nicht durch Ausscheidung basischer Eisenoxydverbindungen trübt. Im Allgemeinen bewirken organische Säuren eine schwärzliche Färbung des Silberniederschlages.

Schwefelsäure wurde als nächstliegende Säure gleich anfangs zum Ansäuern des Eisenentwicklers benutzt [3]) [s. S. 98, Fußnote 1].

Essigsäure im Eisenentwickler wird für Negative meistens anderen Säuren vorgezogen [4]), weil sie kräftigere Schwärzen als Schwefelsäure und Salpetersäure gibt und eine angenehmere Farbe dem Silberniederschlage erteilt.

---

1) Daß man Kollodiumbilder mit salpetersaurem Eisenoxydul entwickeln kann, erwähnte schon Archer 1851. Hunt bemerkt, daß es bei Kollodiumnegativen das Silber mit weißer Farbe reduziert (Kosmos. 1852. Bd. 1, S. 25). Diamond wendete zur Entwicklung von Kollodiumbildern ein Gemisch von Bariumnitrat und Eisenvitriol 1853 an; bald darauf im selben Jahre Sisson Bleinitrat (angesäuert mit Essigsäure oder Ameisensäure) und Spiller Kaliumnitrat mit Eisenvitriol (Journ. Phot. Soc. London. Bd. 1. 1853. Phot. News. 1876. S. 283, 322, 323, 335; 1877. S. 81). — Man löst in der Regel 1 Teil Barium- oder Bleinitrat in Wasser auf und fügt die Lösung von 1½ Teilen Eisenvitriol zu; es wird mit etwas Salpetersäure oder Essigsäure versetzt, absetzen gelassen und filtriert. Genauere Rezepte siehe bei Kollodiumpositiven. — Eisenentwickler mit Salpeter eignen sich nicht nur für Glaspositive, sondern auch für Negative, weil sie die Schatten sehr schön klar halten, z. B. 3 bis 4 T. Eisenvitriol, 2 T. Salpeter, 4 T. Eisessig, 100 T. Wasser und eventuell 2 T. Alkohol (vgl. Mariot, Phot. Korresp. 1864. S. 62. Phot. Korresp. 1870. S. 195).

2) Z. B. von Gaudin (Horns Phot. Journ. 1854. II, S. 81; aus Lumière) und Schnauß mitgeteilt (Phot. Archiv. 1862. S. 157). — Vgl. Phot. News. 1873. S. 347.

3) s. S. 96. — Legros empfahl in seiner „Encyclopédie phot." 1856 auf 100 ccm Entwickler 1 Tropfen Schwefelsäure; ebenso andere. Martin und dann Simpson machten aufmerksam, daß ein geringes Übermaß von Schwefelsäure schädlich sei, weil Lichter und Halbtöne wegen ihres ungefälligen Flimmerns in einander verschwimmen; besonders bei Negativen ist dies schädlich, weniger bei Positiven (Heinleins Photographikon. 1864. S. 95). In neuerer Zeit brachte H. W. Vogel die Schwefelsäure wieder zur Anwendung, indem er nur mit ganz wenig Schwefelsäure ansäuert, s. auch S. 96.

4) Le Grays Entwickler s. Note 1, S. 98. — Bertsch war vermutlich der Erste, welcher Essigsäure allein zum Ansäuern empfahl, und zwar 4 T. Eisessig auf 100 T. Entwickler (Bertschs Photographie sur verre. 1852. S. 19). Gaudin (Horns Journ. 1854. II, S. 81; aus La Lumière) zog diese Säure, weil sie kräftigere Schwärzen gibt, der Schwefel- und Salpetersäure vor.

Von den verschiedenen Säuren gibt Salpetersäure den weißesten Niederschlag, welche Farbe auch bei Gegenwart von freier Schwefelsäure entsteht; Essigsäure gibt ein gut deckendes bräunliches und Zitronensäure ein dunkelschwarzes (bläulichschwarzes) Bild [1]).

Ferner wurden verwendet: Zitronensäure [2]), welche den Entwickler lange brauchbar erhält und die Matrizen mehr blauschwarz färbt; Weinsäure, welche langsamer als Essigsäure entwickelt, aber mehr Intensität gibt [3]). — Außerdem versuchte man: Ameisensäure [4]), welche leichter Schleier als andere Säuren gibt, aber als Beschleuniger angesehen wurde; Bernsteinsäure [5]), Borsäure [6]), Eisenvitriollösung gesättigt mit Stickoxyd [7]), ein wenig Oxalsäure [8]), Salicylsäure [9]), Gallussäure [10]) und andere.

Manche Metallsalze bewirken größere Klarheit des Eisenvitriolentwicklers, wie besonders Kupfervitriol[11]) und auch Zink-

---

1) Vergl. Phot. News. 1874. S. 186.

2) Es genügt davon die Hälfte der Essigsäure (Krone, Phot. Archiv. 1872. S. 112. Kreutzers Zeitschr. f. Phot. . 1863 Bd. 7, S. 91).

3) Renet (Horns Phot. Jonrn. 1863. Bd. 20, S. 10 und 32) nimmt 5 T. Eisenvitriol, 1½ T. Weinsäure, 100 T. Wasser. — Hudson schlug 1853 vor, zur Eisenvitriol-Lösung Weinsäure und etwas Salpetersäure zu geben (Journ. Phot. Soc. London. 1853. Bd. 1, S. 139). — Monckhoven, s. Seite 97.

4) Ameisensäure war schon um das Jahr 1853 zum Ansäuern des Eisenentwicklers verwendet (vgl. Sisson, Journ. Phot. Soc. London. 1853. Bd. 1, S. 151). Später lenkte Wortley (Phot. News. 1861. S. 396. Kreutzers Zeitschr. f. Phot. Bd. 4. S. 156), welcher neben Ameisensäure auch Essigsäure anwendet, sowie Cooper und Godinus (Phot. Archiv. 1863. S. 172) u. a. die Aufmerksamkeit auf diesen Entwickler, welcher kürzere Exposition als Essigsäure gestatten soll. Ameisensäure fand wegen der angeblichen Gefahr der Verschleierung wenig Eingang in die Praxis (vgl. Schnauß, Phot. Arch. 1862. S. 72). — S. ferner Wortley (Kreutzers Zeitschr. Phot. 1861. Bd. 4, S. 156; aus Phot. News); Monckhoven (Kreutzers Zeitschr. Phot. 1864. Bd. 7, S. 81).

5) Schnauß (Phot. Archiv. 1866. S. 20; s. auch Archiv. 1867. S. 177).

6) Mackinlay (Journ. Phot. Soc. London. 1853. Bd. 1, S. 114. Horns Journ. 1854. II, S. 99.

7) Soll nach Barker (Horns Phot. Journ. 1854. II, S. 26) sehr gut für direkte Positive sein und beschleunigend wirken.

8) Wobei sich oxalsaures Eisenoxydul bildet (Krohs Rapid-Entwickler 1880), das aber wegen seiner energischen Wirkung nur in ganz kleiner Quantität vorhanden sein darf.

9) Ein Gemisch von Eisenvitriol und ½ Procz. Salizylsäure, mit etwas schwefeliger Säure befeuchtet, wurde 1880 als „Rapid-Entwickelungssalz" verkauft (s. Eders Analyse Phot. Korresp. 1880).

10) Die tintenartige Flüssigkeit wird durch Salpetersäure oder Zitronensäure aufgehellt (Liesegang, Phot. Archiv. 1861. S. 43, 67 und 91; von ihm selbst aufgegeben).

11) Baratti mischt Kupfervitriol in den Eisenentwickler nebst Essigsäure, Zucker, Gelatine usw. (Phot. Archiv. 1867. S. 12). Hughes verwendet 10 T. Eisenvitriol, 5 T. Kupfervitriol, 500 T. Wasser ohne Säure (Phot. Archiv. 1868. S. 169),

vitriol [1]), Bittersalz [2]), Alaun [3]); ferner wurde versucht schwefelsaures Uranoxydul [4]) u. a. — Über Natrium- und Ammoniumsulfat s. S. 99.

Man suchte durch Verbindung eines organischen Stoffes mit dem Eisenentwickler Bilder von der Zartheit der Eisenentwicklung mit Kraft der Pyrogallolentwicklung zu erhalten, denn das ausgeschiedene Silber färbt sich dann dunkler.

Eisenvitriolentwickler, welche schwach verdickende organische Substanzen, wie Glyzerin, Gelatine, Zucker usw. enthalten, bleiben länger klar, ohne sich zu trüben.

In dieser Hinsicht empfahl man: Milchzucker [5]), gewöhnlichen Zucker (Rohrzucker) [6]), welcher große Brillanz und einen feinen Silberniederschlag gibt und deshalb nicht selten benutzt wurde; Gelatine gelöst unter Zusatz von Schwefelsäure [7]) oder Essigsäure [8]), von Salpetersäure [9]), Ätzkali [10]) oder sogen. Kollozin, d. i.

---

jedoch ist Zusatz von Essigsäure vorteilhaft. — Vgl. Edwards (Brit. Journ. 1871, S. 182. Phot. Archiv. 1871. S. 117). — Nach Eich werden die Matrizen zarter (Phot. Archiv. 1872. S. 111) dadurch. — Für Reproduktionszwecke vom ehemaligen Wiener k. k. Militär-geographischen Institute zuerst eingeführt.

1) Gulliver, Yearbook of Photography for 1874. S. 79. Phot. Mitt. 1874. S. 12. Archiv. 1879. S. 20.

2) Phot. Archiv. 1867. S. 20; 1868. S. 169. Bull. del'Assoc. Belge Phot. Bd. 2, S. 68

3) Phot. News. 1879. S. 187.

4) Dieses Salz wirkt für sich allein als Entwickler (s. dieses Werk, Bd. II, 2. Aufl. (S. 56). — Als Zusatz zum Eisenentwickler empfohlen von Fabre (Bull. Assoc. Belge. 1879. Bd. 6, S. 199).

5) Kaiser, 1861 (Kreutzers Zeitschr. f. Phot. Bd. 4, S. 156). Harrison Phot. Archiv. 1866. S. 384).

6) Empfohlen von Towler (Phot. Archiv. 1864. S. 498), welcher 3 g Zucker auf 100 ccm gewöhnlichen Eisenentwickler zusetzt. — Später besonders warm von Carey Lea empfohlen (Lea's Manual of Phot. 1869. Phot. Archiv. 1870. S. 226); oft wird die erste Einführung des Zuckers in den Entwickler, wie ich glaube irrtümlich, Lea zugeschrieben (Eder). — Zuerst scheint das Gemisch von Zucker mit Eisenvitriol unter dem falschen Namen „zuckerschwefelsaures Eisenoxydul" in England 1863 die Aufmerksamkeit erregt zu haben; Law verkaufte 1864 ein Gemisch von Zucker mit schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak (Phot. Mitt. 1864. Bd. 1, S. 77).

7) Carey Lea (Phot. Archiv. 1865. S. 258). Die meisten Photographen sowie Lea sättigten die freie Schwefelsäure durch Digerieren mit Eisenfeile oder neutralisierten mit Ammoniak und säuerten mit Essigsäure an (Cherrill, Archiv. 1865. S. 332 u. a.). — Im fertigen Entwickler waren im Durchschnitt 0,5 bis 2 Proz. Gelatine und darüber enthalten.

8) Dieses Präparat ist einfacher als das vorige. Empfohlen von Hughes (Phot. Archiv. 1865. S. 332 und 387), Davanne (Archiv. 1866. S. 211). Man löst z. B. 1 bis 2 g Gelatine nebst wenig Wasser in 8 g Eisessig und vermischt es mit 15 bis 20 g Eisenvitriol gelöst in 300 ccm Wasser. — Vgl. Székely (Phot. Korresp. 1865. Bd. 3, S. 8).

Fußnoten 9 und 10 siehe nächste Seite!

Gelatine gelöst in Schwefelsäure und mit Zink behandelt [1]), welche Lösung alle Säure in Eisenentwicklern gut zu ersetzen vermag. Ferner Glyzerin [2]), Albumin [3]) und viele, großenteils ganz zwecklose Zusätze, wie Nitroglyzerin [4]), Karbolsäure [5]), Nitrogelatine [6]), essigsaures Morphin [7]), welches die Reduktion beschleunigt, Wasserglas, Essigäther, Salpeteräther, Karamel, Zimmetöl u. a.

G. T. Harris empfiehlt zum Entwickeln nasser Kollodiumplatten behufs Herstellung von Laternbildern folgenden Entwickler, welcher von Dunmore stammt:

96 Teile Eisenvitriol, 96 Teile Zucker, 180 Teile Eisessig, 60 Teile Eiweiß und 6 Teile destilliertes Wasser. Das Eiweiß wird der Lösung zuletzt zugefügt. Die damit entwickelten Kollodiumplatten zeigen Reichtum an Tönen und warmer Farbe. („Photographie“ 1904, S. 117. Eders Jahrbuch f. Phot. 1904, S. 480.)

### C. Der Pyrogallol-Entwickler.

Die Entwickelung mit saurer Pyrogallol-Lösung ist bei nassen Kollodiumplatten kaum mehr im Gebrauch; sie gestattet keine so kurze Belichtung und gibt starke Intensität und große Kontraste, was namentlich bei Jodkollodium, weniger bei Jodbromsalzen hervortritt (Hardwich), weshalb dieser Entwickler für Strichreproduktionen brauchbar ist, jedoch auch in diesem Falle gänzlich durch den Eisenvitriol-Entwickler, verdrängt wurde. Dagegen sind mit Pyrogallol und Essigsäure entwickelte nasse Kollodiumplatten wegen des brillanten warmen Tones für Transparentbilder brauchbar (Eders Jahrbuch f. 1888. S. 409).

Auch die reduzierende Wirkung des Pyrogallols auf Silbernitrat muß durch Zusatz von Säuren, ähnlich wie bei Eisenvitriol, gehindert werden, weshalb schon Archer 1851 den Zusatz von Essigsäure empfahl [8]), ebenso wie Bingham [9]);

---

9) Towler (Phot. Archiv. 1867. S. 262).

10) Fälschlich „Glykokoll-Entwickler“ genannt. Z. B. Bienert (Phot. Archiv. 1866. S. 393), Bardwell (Archiv. 1870. S. 240) u. a. Selbstverständlich wird die Lösung nachher angesäuert.

1) Carey Lea (Phot. Archiv. 1876. S. 78). Man löst 170 g Gelatine in einer Mischung von 280 ccm Wasser und 187 ccm Schwefelsäure; nach erfolgter Lösung wird mit 375 ccm Wasser verdünnt, 2 Stunden in einem Kolben im Wasserbade gekocht, dann 30 g granuliertes Zink zugesetzt und noch 1½ Stunden digeriert. Auf 100 ccm bis 5 Proz. Eisenvitriol-Lösung kommt 1 Tropfen der Flüssigkeit und sonst keine Säure.

2) Hughes nimmt auf 500 T. Entwickler 1 T. Glyzerin (Phot. Archiv. 1872. S. 8; aus Yearbook of Phot.).

3) Fitzgibbon (Phot. Archiv. 1866. S. 215; aus Humphreys Phot. Journ.). — Dunmore (Phot. Korresp. 1874. S. 232; aus Brit. Journ.).

4) Bottone.

5) Kaiser, Phot. Archiv. 1867. S. 65.

6) Falscher Name für eine wässerige mit Salpetersäure gekochte Gelatinelösung; empfohlen von Towler (Phot. Archiv. 1867. S. 264 und 268).

7) Essigsaures Morphin ist für sich allein ein Entwickler (De Roth, Phot. Archiv. 1867. S. 233). — Krüger empfahl es zum Eisenvitriol-Entwickler nebst Essigsäure zuzusetzen (Phot. Archiv. 1872. S. 190).

8) La Lumière. 1851. S. 115. Seine Vorschrift war: 1 T. Pyrogallol, 480 T. Wasser und 60 T. Eisessig.

9) Technologiste. 1852. S. 583.

ersterer teilte auch mit, daß Zusatz von Salpetersäure zur Pyrogallollösung die Farbe des Silberniederschlages weißer macht.

Im Jahre 1855 untersuchten Girard und Davanne [1]) die Wirkung verschiedener Säuren im Pyro-Entwickler für nasse Platten und fanden: Schwefelsäure, Salpetersäure, Überchlorsäure gaben dünne (mitunter graue) Bilder; arsenige Säure intensive Schwärze; Essigsäure, Zitronensäure, Apfelsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure wirken gut; weniger gut Ameisensäure, noch weniger Benzoësäure, Campher-säure, Gallussäure [2]), während Borsäure und Tannin wenig Effekt machen.

Der Pyrogallol-Entwickler hat folgende praktische Zusammensetzung:

| | Monckhoven | Hardwich | Barreswil u. Davanne |
|---|---|---|---|
| Pyrogallol . . . . . | 1 Teil | 1 Teil | 1 Teil |
| destilliertes Wasser . . . . . | 300 „ | 480 „ | 250 „ |
| Eisessig . . . . . | 30 „ | 20 „ | 20 „ |

Man kann die 30 Teile Eisessig in dieser Formel auch durch 1 Teil Zitronensäure [3]) und 10 bis 20 Teile Alkohol ersetzen; die Negative erhalten dadurch eine bläuliche Färbung, die mehr Licht durchgehen läßt, während die mit Essigsäure erhaltenen Negative bräunlich sind. Es wurden noch viele Abänderungen des Pyro-Entwicklers versucht [4]). Steigerung der Konzentration kürzt die Belichtungszeit ab [5]).

Durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft beginnt in der Pyrogallol-Lösung eine langsame Zersetzung. Sie bekommt nach Verlauf einiger Wochen, ja zuweilen sogar nach einigen Stunden, eine bräunliche Färbung. So lange sie klar bleibt, ist sie auch in diesem Zustande noch brauchbar; wenn sie aber undurchsichtig und trübe wird, muß sie verworfen werden.

Die einmal gebrauchte Pyro-Lösung darf niemals zum zweiten Male gebraucht werden.

Pyrogallol mit Silbernitrat und beträchtlichem Säurezusatz hat aber zum Verstärken von Negativen bleibende Verwendung in der Reproduktionsphotographie gefunden (s. S. 108).

---

1) Bull. Soc. franç. Phot. 1855. Journ. Phot. Soc. London. 1854. Bd. 2, S. 217.

2) Gemische von Pyrogallol und Gallussäure wirken langsamer als ersteres allein. Z. B. 1 T. Pyrogallol, 1 T. Gallussäure, 3 T. Zitronensäure, 480 T. Wasser kann als langsam wirkender Landschaftsentwickler benutzt werden.

3) Pyrogallol-Entwickler mit Zitronensäure bleibt nach dem Vermischen mit Silberlösung länger klar als der mit Essigsäure. Erstere verhindert auch das Solarisieren und die Verschleierung besser.

4) Pyrogallol mit Weinsäure, welche große Klarheit in den Weißen gibt, siehe Laborde (La Lumière. 2. April 1853); — mit Ameisensäure (Maxwell Lyte, Journ. Phot. Soc. London. Bd. 1, S. 116. Claudet, Kreutzers Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 6, S. 65).

5) Man kann das Verhältnis von Pyrogallol zu Wasser auf 5:100 steigern und erhält damit bei sehr kurzer Exposition weiche Bilder (Liesegang, Phot. Archiv. 1868. S. 24).

### D. Metol und Hydrochinon usw. als Entwickler.

Saure Lösungen von Metol, Edinol, Hydrochinon, Brenzkatechin usw. wirken als Entwickler für nasse Kollodiumplatten, ohne einen Vorteil vor dem billigeren Eisenvitriol zu zeigen; sie sind deshalb für diesen Zweck nicht zu empfehlen. Dagegen wirken angesäuerte Mischungen von Hydrochinon oder Metol usw. mit Silbernitrat gut als Verstärker für nasse Kollodiumplatten (s. Verstärkung, Seite 109). Der Säurezusatz soll die starke Reduktionskraft mäßigen, sonst tritt totale Verschleierung ein.

Über Struktur und Feinheit des Silberkornes beim Entwickeln und über den Aufbau des physikalisch entwickelten Negativs auf nassen Kollodiumplatten s. S. 162.

---

## EINUNDZWANZIGSTES KAPITEL.

### DAS VERSTÄRKEN VOR DEM FIXIEREN.

Zeigen die Negative alle Details in den Schatten, sind sie aber zu dünn, so geben sie monotone graue Abdrücke. Man muß dann die Verstärkung vornehmen, die vor oder nach dem Fixieren erfolgen kann.

Die Verstärkung vor dem Fixieren ist eigentlich eine fortgesetzte Entwicklung und muß somit in der Dunkelkammer geschehen. Es verstärken sich die Halbschatten gleichfalls und bei andauerndem Verstärken werden auch die Schattenpartien kräftiger, denn die Silberverstärkung ist gleichzeitig eine „Nachentwicklung". Handelt es sich also darum, möglichst klare Schatten bei Reproduktionen zu erhalten, so darf man die Negative vor dem Fixieren nicht allzusehr verstärken; die Verstärkung nach dem Fixieren kann selbstverständlich nur als ausschließliche Verstärkung betrachtet werden. Die Silberverstärkung wirkt beim nassen Kollodiumverfahren sehr günstig. Fehlt es den Bildern an Kraft, so gießt man frischen Entwickler auf, welchem man etwas Silbernitratlösung zugesetzt hat[1]); dadurch vermehren sich die Kontraste zwischen Licht und Schatten.

Man kann zu dem gewöhnlichen Eisenentwickler gleich viel einer Lösung von 2 T. Silbernitrat, 3 T. Zitronensäure, 2 bis 3 T. Alkohol 100 T. Wasser zusetzen[2]). Dieser Verstärker kann unmittelbar auf die mit Eisen hervorgerufenen Negative (ohne abzuspülen) aufgegossen werden. Der Verstärker mit Eisenvitriol trübt sich rasch[3]) und gibt leicht in der Hand des Ungeübten zu einem körnigen Niederschlage

---

1) Diese Beobachtung machte schon Archer 1851 (La Lumière. 1851. S. 114), Montizon (Journ. Phot. Soc. London. 1853. Bd. 1, S. 24) u. a.

2) Nach H. W. Vogel (Lehrb. d. Phot. 1878 S. 287).

3) Ist das Eisenvitriol mit Zitronensäure oder Weinsäure angesäuert, so hält es sich länger klar als wenn es mit Essigsäure angesäuert wurde. Blanchard empfiehlt als Eisenlösung: 1 T. Eisenvitriol, 2 T. Zitronensäure und 100 T. Wasser (Phot. News. 1863. Phot. Mitt. Bd. 1, S. 5; Bd. 4, S. 33). — Über die Farbe des reduzierten Silbers s. S. 102.

SLUB
Wir führen Wissen.

Veranlassung, weshalb man in der Praxis meistens die Pyrogallol-Silberverstärkung vorzieht.

Am besten haben sich Verstärker mit angesäuerten Lösungen von Pyrogallol, Hydrochinon, Metol usw. gemischt mit Silbernitrat bewährt. Sie scheiden langsam Silber aus, das im status nascendi sich dort ablagert, wo bereits ein Silberbild vorhanden ist, somit dieses verstärkt.

1. Pyrogallol-Silber-Verstärkung. Mischungen von Pyrogallol und Silbernitrat, nebst etwas Säure geben eine langsame gut deckende Silberreduktion; Pyrogallol arbeitet langsam und sicher, setzt nicht so leicht einen körnigen Niederschlag ab, als Eisenvitriol und Silbernitrat und gibt einen dichteren Niederschlag, dessen Farbe besser deckt. Wendet man den Pyroverstärker nach dem Hervorrufen mittels Eisen an, so muß man die Eisenlösung gut abspülen. Eine gute Vorschrift für Pyrogallolsilberverstärkung, welche Eder durch viele Jahre erprobt hat, ist folgende:

| | |
|---|---|
| Pyrogallol . . . . . | 3 g, |
| Wasser . . . . . | 200 ccm, |
| Zitronensäure . . . . . | 4 g. |

Vor dem Gebrauche fügt man zu dieser Lösung einige Tropfen (bis ein Viertel Volumen) einer 5prozentigen Silbernitratlösung zu [1]). Das Gemisch wird sofort aufgegossen und man läßt es durch fortwährendes Bewegen der Platte herumfließen, bis die gewünschte Dichte erreicht ist; trübt sich das Gemisch früher, so gießt man es ab und trägt ein neues auf. Gebräunte Pyrogallolmischungen färben das Kollodiumnegativ bräunlich und bewirken mitunter Flecken. Die saure Pyrogallollösung hält sich mehrere Wochen lang. Man wäscht nach dem Verstärken und schreitet zum Fixieren.

2. Hydrochinon-Silber-Verstärker. Wie zuerst A. Hübl mitteilte (Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1890. S. 221), wirkt Hydrochinonlösung, welche mit Zitronensäure oder Schwefelsäure angesäuert und mit Silbernitratlösung vermischt ist, sehr gut als Silberverstärker für nasse Kollodiumplatten, indem das Gemisch in analoger Weise, wie Pyrogallol und Silbernitrat allmählich metallisches feinzerteiltes Silber ausscheidet, welches sich an den Bildstellen anlagert. Hydrochinon wirkt langsamer als Pyrogallol

1) Oder ein altes Negativ-Silberbad, welches mit dem vier- bis fünffachen Volumen Wasser verdünnt und filtriert wurde. Jedoch kann ein solches Silberbad Punkte im Bilde verursachen, sobald sich Jodsilber während der Verstärkung ausscheidet.

oder Metol. Diese Verstärkungsmethode ist namentlich vor dem Fixieren sehr empfehlenswert, weil damit die Negative zart und harmonisch gekräftigt werden und deshalb namentlich Halbtonbilder, aber auch Autotypienegative recht gut zu verstärken sind.

Es werden hierfür gelöst:

| | |
|---|---|
| a) Hydrochinon . . . . . | 10 g, |
| Zitronensäure . . . . . | 6 g, |
| Wasser . . . . . | 1000 ccm. |
| b) Silbernitrat . . . . . | 5 g, |
| Wasser . . . . . | 100 ccm. |

Vor dem Gebrauche werden 10 Teile der Hydrochinonlösung mit 1 Teil (bis höchstens 3 Teilen) Silbernitratlösung (1:20) gemischt. Die Hydrochinonlösung ist mehrere Wochen lang haltbar. Die Hydrochinonverstärkung hat gegenüber der Pyrogallolsilberverstärkung den Vorteil, daß sie weniger Gefahr der Erzeugung von braunen Flecken mit sich bringt und regelmäßiger als letztere wirkt; jedoch ist die Pyroverstärkung ausgiebiger. (Halbtonbilder können auch nach dem Fixieren mit Hydrochinon verstärkt werden, jedoch ist dann die Verstärkung weniger ausgiebig, als z. B. die Metolverstärkung; s. d.).

3. Metol-Silber-Verstärkung. Mischungen von Metol mit Silbernitrat und Zitronensäure geben vortreffliche Verstärker (zuerst bekannt gegeben von A. Hübl, Phot. Korresp. 1892. S. 591; Eders Jahrbuch f. 1893. S. 414). Man löst:

| | |
|---|---|
| Metol . . . . . | 15 g, |
| Zitronensäure . . . . . | 10 g, |
| Wasser . . . . . | 1000 ccm |

und fügt vor dem Gebrauche ungefähr $^1/_5$ bis $^1/_3$ Volumen Silbernitratlösung (1:20) hinzu. Diese Verstärkung eignet sich wohl auch zur Verstärkung vor dem Fixieren, wirkt jedoch entschieden günstiger als Verstärker nach dem Fixieren (sowohl für Badekollodiumplatten als auch für Kollodiumemulsionsplatten). In letzterem Falle läßt man die fixierten und gewaschenen Platten zunächst ganz trocken werden, weil die Verstärkung auf vorher trocken gewordenen Kollodiumbildern besser und gleichmäßiger wirkt. Das Negativ wird zunächst mit der Metollösung allein gut überspült, dann die Mischung von Metol und Silbernitrat aufgetragen. Die Verstärkung erfolgt rasch und kräftig; da die Metolsilberverstärkung beim Auftrocknen stark nachdunkelt, so erhält man recht gut deckende Matrizen.

Der Metol-Silber-Verstärker wird mit Vorteil auch nach dem Fixieren auf trockenen Platten angewendet. Man kann auch Negative, welche mit Quecksilberchlorid und Ammoniak verstärkt wurden und dann noch zu schwach sind, hinterher (nach dem Trocknen) mit Metol-Silber verstärken und erhält große Dichte. (Eder).

Edinol-Verstärker usw. — Edinol kann in Lösung mit Zitronensäure und Silbernitrat ähnlich wie Metol benutzt werden (Jahrb. f. Phot. 1903. S. 517) — ebenso andere Entwicklungssubstanzen für Trockentonplatten, die mit Säuren und Silbernitrat langsam Silber reduzieren.

## ZWEIUNDZWANZIGSTES KAPITEL.

## DAS FIXIEREN.

Durch das Fixieren wird das unveränderte Jodsilber oder Bromsilber aus der entwickelten Platte mittels Zyankalium oder unterschwefligsaurem Natron (Fixiernatron, Natriumthiosulfat) entfernt. Das Fixieren soll an der noch feuchten Schicht vorgenommen werden, weil sich die Poren der Kollodiumschicht nach dem Trocknen schließen und dann das Fixieren sehr verlangsamt wird.

Fixieren mittels Fixiernatron oder Natriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3 + 5H_2O$). Gegenwärtig wird meistens das Fixiernatron zum Fixieren von Kollodiumplatten benutzt, weil es die Halbtöne des Bildes nicht angreift und nicht giftig ist, aber es verlangt ein sorgfältiger ausgeführtes Abwaschen; es erteilt dem Silberniederschlage eine bräunliche Farbe [1]). Die Wirkung ist ziemlich langsam, weil sich Jodsilber im Fixiernatron nur langsam auflöst; deshalb nimmt man das Fixieren in Schalen vor. Die übliche Konzentration ist 1 Teil Fixiernatron auf 3 bis 5 Teile Wasser.

Das Fixieren von Jodsilber geht nach dem Schema

$$2\,AgJ + 3\,Na_2S_2O_3 = Ag_2S_2O_3 \cdot 2\,Na_2S_2O_3 + 2\,NaJ$$

vor sich, d. h. es bildet sich leicht lösliches Natriumsilberthiosulfat.

Die Fixiernatronlösung muß in einer tiefen Schale auf einem besonderen Tische der Dunkelkammer aufbewahrt werden, weil der kleinste Tropfen, welcher zufällig in das Silberbad oder den Entwickler kommen könnte, diese verdirbt.

Fixieren mittels Zyankalium. Das Zyankalium (KCN, oder KCy) fixiert das Jodbromsilber viel leichter als das Fixiernatron und namentlich beim Jodsilber ist dasselbe sehr dem Fixiernatron an Raschheit der Auflösung überlegen. Man verwendet das Zyankalium in einer Konzentration 1:20 bis 1:50 als Fixiermittel, jedoch wohl nur zur Autotypie, wofür ganz besonders klare Negative verlangt werden.

Das Zyankalium löst Jod-, Brom- und Chlorsilber unter Bildung einer leicht löslichen komplexen Verbindung, dem Kaliumsilberzyanid nach der Reaktionsgleichung

$$AgJ + 2\,KCN = AgCN \cdot KCN + KJ.$$

---

1) Das mit Thiosulfat fixierte Bild von metallischem Silber enthält minimale Spuren von Schwefelsilber, dagegen das mit Zyankalium fixierte reines Silber.

SLUB
Wir führen Wissen.

Das Zyankalium ist ein heftiges Gift, deshalb ist bei Verwendung dieser Substanz die größte Vorsicht dringend anzuraten, zumal wenn man leichte Verletzungen an den Händen hat.

Die Zyankaliumlösung wird über die Platte gegossen[1]); sie wirkt binnen 3 bis 4 Sekunden. Dann muß man sofort abwaschen, sonst greift sie die zarten Halbschatten an, was namentlich bei ganz frischer Lösung zu fürchten ist. Dagegen wird ein leichter Schleier ganz weggenommen, was besonders für Autotypie sowie Ferrotypie von Wichtigkeit ist.

Die Zyankaliumlösung wäscht sich aus den Platten viel leichter aus, als Fixiernatron. Jedenfalls muß schließlich unter fließendem Wasser (einer Brause usw.) bestens gewaschen werden, wenn die Negative beständig bleiben sollen[2]).

Andere Fixiermittel, welche vorgeschlagen wurden, z. B. Schwefelzyanammonium[3]), unterschwefligsaures Ammonium[4]), haben sich nicht bewährt.

Verwendung nicht fixierter Kollodiumnegative zum Kopieren. Wenn das Bild beim Entwickler nur schwach gekommen ist, benützt man weder Fixiernatron noch Zyankalium, sondern man kann dem Jodsilber[5]) die Lichtempfindlichkeit benehmen, statt es zu entfernen. Schon durch mehrmaliges Waschen wird die Lichtempfindlichkeit merklich geschwächt, vollständig zerstört aber durch Eintauchen der Platte in eine Lösung von Bromkalium (1:40) oder schwefelsaurem Eisenoxyd (1:500) oder Chlornatrium (gesättigt), was schon lange bekannt ist[6]). Man wäscht dann und trocknet. Nicht fixierte Platten können zum Kopieren verwendet werden, jedoch geschieht dies äußerst selten.

---

1) Eintauchen der Platte in eine mit Zyankaliumlösung gefüllte Kuvette ist der Gesundheit zuträglicher.

2) Das Fixiernatron kann später herauskristallisieren und sogar die Lackschicht sprengen.

3) Vorgeschlagen von Meynier 1863 zum Fixieren von Kollodiumnegativen und Papierbildern. Für erstere soll die Lösung mindestens 30prozentig sein (Phot. Archiv. 1863. S. 105). Belitzki verwendete sogar 50 bis 80prozentige Lösungen (Kreutzers Zeitschr. 1863. Bd. 7, S. 118). Schwefelzyanammonium wirkt langsamer als Zyankalium, greift aber die zarten Schatten nicht an. Ähnlich wirkt Schwefelzyankalium.

4) Dargestellt durch Fällen von unterschwefligsaurem Natron mittels Chlorbarium und Zersetzen des entstandenen Barytsalzes mit kohlensaurem oder schwefelsaurem Ammoniak. Ähnlich wirkt das „Schnellfixiersalz", das ein Gemisch von Fixiernatron mit Chlorammonium ist. Das unterschwefligsaure Ammoniak soll rascher fixieren als das Natronsalz (Spiller, Phot. Archiv. 1868. S. 62), was aber praktisch nicht viel ausmacht.

5) NB. Dies gilt nur für Jodsilber; Chlor- und Bromsilber färben sich dunkel.

6) Le Gray (Photographie. 1852. S. 106. Kreutzers Jahrber. Phot. 1855 S. 13); Barreswil und Davanne (Phot. Chemie. 1863. S. 196) u. a.

## DREIUNDZWANZIGSTES KAPITEL.

# DAS VERSTÄRKEN NACH DEM FIXIEREN

Erst nach dem Fixieren und Trocknen kann man mit größerer Sicherheit bestimmen, ob ein Negativ den zum Kopieren nötigen Grad der Dichte hat. Deshalb wird häufig das Negativ erst dann verstärkt oder im entgegengesetzten Falle abgeschwächt.

Für Porträte und Landschaften dürfen die Weißen im Negative nicht ganz undurchsichtig sein, sonst erscheinen die Kopien hart und kreidig; man wendet am besten für Halbtonbilder die Silberverstärkung an. Dagegen soll bei Negativen von Zeichnungen, Drucken, Stichen usw. die Deckung sehr vollständig sein, wofür sich am besten Quecksilber- oder Bleiverstärkungen eignen. Für intensiv gedeckte Matrizen (Strichzeichnungen, welche mittels Photolithographie reproduziert werden sollen) eignet sich am besten die Jodquecksilberverstärkung mit Schwefelammoniumschwärzung, dann auch die Verstärkung mit Quecksilberchlorid und Schwärzung mit Ammoniak und nachträgliche Metolsilberverstärkung; die Verstärkung mit Kupferbromid mit nachträglicher Schwärzung mit Silbernitrat, ferner gibt in vielen Fällen die Bleiverstärkung ausgezeichnete Resultate.

Man beachte, daß bei schleierigen Negativen sich auch der „Schleier“ verstärkt und sie dann unbrauchbar werden; soll ein Negativ ausgiebig verstärkt werden, so muß es möglichst klar und rein sein.

### A. Die Verstärkung mit Silber.

Hierzu eignet sich am besten dieselbe Verstärkung, wie wir sie Seite 107 als anwendbar vor dem Fixieren beschrieben haben. Es muß der Fixierer aber sorgfältigst ausgewaschen werden, da Fixiernatron beim Zusammentreffen mit überschüssigem Silbernitrat Flecken geben würde.

Für Porträte, Landschaften und Halbtonbilder ist Silberverstärkung von allen die geeignetste. Man benutzt Pyrogallol und Zitronensäure nebst etwas Silbernitrat oder in neuerer Zeit den Hydrochinon- oder Metolsilberverstärker, letzteren besonders bei getrockneten Matrizen. Gallussäure an Stelle der Pyrogallussäure wirkt sicher, aber viel langsamer [1]).

Es gelingt die Silberverstärkung auch gut, wenn man die fixierten Negative wäscht und durch Übergießen mit Jodlösung (s. S. 117 und 119) in Jodsilber überführt, hierauf wäscht und mit Silber verstärkt [2]). Diese Methode ist im Allgemeinen wenig gebräuchlich.

### B. Die Verstärkung mit Quecksilberchlorid.

Es war schon von Archer 1851 angegeben, daß Kollodiumnegative durch Einwirkung von Quecksilberchloridlösung sich weiß färben und undurchsichtig werden. Es bilden sich nach der Gleichung

$$Ag_2 + 2\,Hg\,Cl_2 = 2\,Ag\,Cl + Hg_2\,Cl_2$$

Chlorsilber und Quecksilberchlorür (Kalomel), welches sich an den Bildstellen als weißer unlöslicher Niederschlag anlegt. Dieser weiße Niederschlag, welcher, trotzdem er wenig durchsichtig ist, viel chemisch wirksame Strahlen durchläßt, muß braun oder schwarz gefärbt werden, damit er beim Kopieren genügend deckt.

Man wäscht das Negativ von Fixiernatron gut aus, sonst bilden sich gelbbraune Flecken von Schwefelquecksilber, und legt das Negativ in eine wässerige Lösung von Quecksilberchlorid oder übergießt es damit. Nasse Schichten verstärken sich rascher als getrocknete. Die Lösung von Quecksilberchlorid wird durch Sättigen von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur mit Quecksilbersublimat oder durch Auflösen von

Quecksilberchlorid . . . . . 5 g,
in Wasser . . . . . 100 ccm

hergestellt. Zusatz von etwas Salzsäure (2 bis 3 Tropfen pro 100 ccm) — was schon Archer empfahl — bewirkt größere Klarheit. Das weiße Negativ wird nun gewaschen und hierauf entweder

---

1) Empfohlen zuerst für Kollodium von Bertsch (Photographie sur verre. 1852. S. 21), welcher Gallussäure-Verstärkung aber vor dem Fixieren anwandte, während Barreswil und Davanne Pyrogallol und Gallussäure mischten, um eine langsamere Wirkung als mit Pyro zu erzielen (Phot. Chemie. 1863. S. 191.) Vergleiche Jastrzembskis Gallus-Verstärkung für Gelatineplatten.

2) Empfohlen von Barreswil und Davanne (Handb. d. Phot. 1854. S. 90); Towler (The Silver Sunbeam. 1864. S. 147. Phot. Archiv. 1864. S. 498).

durch Übergießen mit Ammoniak [1]), oder Schwefelwasserstoff [2]), oder Schwefelammonium [3]), oder Natriumthiosulfat [4]), oder Zyankalium [5]) oder Natriumsulfit geschwärzt oder mittels Jodkalium [6]) oder Jodkalium und Ammoniak [7]) gelbbraun oder mittels Murexid [8]) oder mit den Farbstoffen der Beizfarbenbilder gefärbt.

Am gebräuchlichsten ist die Schwärzung mit Ammoniak, wobei die Zartheit der Matrize gewahrt bleibt, also auch für Landschaften und Gemälde anwendbar ist; und jene mit Jodkalium, wobei außerordentlich große Dichte erreicht wird, aber die Halbtöne verloren gehen (für Strichreproduktionen geeignet).

Die Verstärkung mit Quecksilberchlorid und Ammoniak wird in der Weise vorgenommen, daß man das fixierte Kollodiumnegativ gut wäscht und am besten in noch feuchtem Zustande mit gesättigter wässeriger Quecksilberchloridlösung durch Baden oder Übergießen bleicht. Je länger die Quecksilberchloridlösung wirkt, desto kräftiger ist bis zu einer gewissen Grenze die Verstärkung; die Grenze ist erreicht, wenn das Negativ von der Vorder- und Rückseite weiß erscheint. Man wäscht hierauf gut mit Wasser und übergießt die noch nasse Schicht mit verdünntem Ammoniak (1 T. Ammoniak und 3 bis 7 T. Wasser), worin die Schwärzung alsbald erfolgte. Es wird hierbei das Gemisch von weißem Chlorsilber und Quecksilberchlorür in schwarzes Merkurammoniumchlorid übergeführt (nach der Gleichung: $Hg_2Cl_2 + 2NH_3 = NH_2 \cdot Hg_2Cl + NH_4Cl$), während sich etwas Silbermetall neben sich auflösendem Chlorsilber bildet und beide ersteren im Bilde verbleiben.

---

1) Als Erfinder dieser Methode gilt Lespiault (s. Horns Phot. Journ. 1854. Bd. 1, S. 91). Das Ammoniak kann bis 1:10 mit Wasser verdünnt werden.

2) Zuerst wohl von Donny empfohlen (Journ. Phot. Soc. Lond. 1854. Bd. 1, S. 186).

3) Schon von Robberts empfohlen (Journ. Phot. Soc. London. 1854. Bd. 2, S. 55).

4) Z. B. schon von Archer, Le Gray (Phot. 1854. S. 143), Buckler (Journ. Phot. Soc. London. Bd. 2, S. 206. Kreutzers Jahrber. Phot. 1855. S. 10) verwendet.

5) Starke Zyankaliumlösungen fressen das Bild an. Gut verstärkend wirkt nur Zyankalium, gesättigt mit Zyansilber.

6) Erfunden von Maxwell Lyte 1853 (Journ. Phot. Soc. London. 1853. Bd. 1, S. 128). Paul teilte 1854 mit, daß diese Verstärkung durch Behandeln mit Zyankalium allmählich wieder geschwächt werden kann (Journ. Phot. Soc. London. 1854. Bd. 1, S. 212).

7) Jodkalium und Ammoniak bewirken ein dunkleres Braun als Jodkalium allein; an der Luft werden derartige Negative oft wieder gelb.

8) Carey Lea (Phot. Archiv. 1865. S. 184).

Die Verstärkung mittels Quecksilberchlorid und Natriumsulfit wird ganz analog durchgeführt, nur erfolgt die Schwärzung mittels einer Lösung von 1 T. kristallisiertem Natriumsulfit in 5 bis 8 T. Wasser, anstatt mittels Ammoniak. Das Natriumsulfit führt das Quecksilberchlorür in metallisches feinverteiltes und deshalb grauschwarzes Quecksilbermetall über (nach der Gleichung: $Hg_2Cl_2 + Na_2SO_3 + H_2O = 2\,Hg + Na_2SO_4 + 2\,HCl$, oder richtiger nach dem von E. Valenta gegebenen Reaktionsschema I. $2\,Ag + 2\,HgCl_2 = 2\,AgCl + Hg_2Cl_2$. — II. $2[AgCl \cdot Hg_2Cl_2] + 7\,Na_2SO_3 + x\,Na_2SO_3 = Ag_2 + Hg + Ag_2SO_3 \cdot x\,Na_2SO_3 + 3\,Hg\,Na_2[SO_3]_2 + 8\,NaCl$), wobei jedoch die Schwärzung etwas weniger ausgiebig als mittels Ammoniak wird. Sehr lange fortgesetzte Einwirkung starker Natriumsulfitlösungen schwächen das Negativ allmählich wieder ab; noch mehr schwächend wirkt Fixiernatronlösung. Kräftiger fällt diese Art der Verstärkung aus, wenn man die Bleichung mit einem Bade von 5 g Quecksilberchlorid, 5 g Bromkalium und 100 ccm Wasser vornimmt und dann mit Natriumsulfit schwärzt.

Wirksam ist auch die Verstärkung mit Quecksilberbromid und Zyansilber-Zyankalium z. B. 20 g Quecksilberchlorid, 20 g Bromkalium, 1000 ccm Wasser; hierin werden die Negative gebleicht. Die Schwärzung erfolgt mit 10 g Zyankalium, 10 g salpetersaurem Silber und 1000 ccm Wasser (nach der Gleichung:

$$Hg_2Cl_2 + 2\,AgKCy_2 = Ag_2 + 2\,HgCy_2 + 2\,KCl.$$

Autotypienegative wurden früher mit konzentrierter Quecksilberchloridlösung gut verstärkt, gut abgespült und mittels eines Gemisches von 3 bis 5 Teilen Fixiernatron gelöst in 250 Teilen Wasser mit $^1/_2$ Teil Chlorgold gelöst in 250 Teilen Wasser geschwärzt, worauf man wieder gut wäscht und trocknet (Eders Jahrbuch f. Phot. f. 1891. Seite 566). Die Fixiernatron-Chlorgoldlösung kann vor dem Gebrauche noch um die Hälfte mit Wasser verdünnt und auch mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt werden. — Diese Methode ist jedoch zu kostspielig und wird nicht mehr ausgeübt.

Man kann auch die Quecksilberchloridverstärkung mit der Silberverstärkung kombinieren, indem man das in Quecksilberchloridlösung gebadete und gewaschene Negativ mit verdünntem Ammoniak schwärzt, wäscht, trocknet und dann mit Metol-Silbernitrat (s. S. 109) verstärkt; man erhält auf diese Weise sehr dichte und klare Matrizen. Die mit Quecksilberchlorid verstärkten (und nicht mit Ammoniak geschwärzten) Platten nehmen gleichfalls die Silberverstärkung (mit Pyrogallol, Metol usw.) an. Auch die mit Jodkalium behandel-

ten quecksilberverstärkten Platten verstärken sich mit Silberverstärkern.

Wenn ein Kollodiumnegativ bedeutend mit Quecksilber (oder auch mit Bleisalzen usw.) verstärkt wurde, so kommt es vor, daß beim Trocknen die Schicht zerreißt und ganz oder teilweise abblättert. Man trockne deshalb die Platten langsam (und nicht in der Wärme) oder, was das Beste ist, man übergieße solche Platten, so lange sie noch feucht sind, mit einer geklärten Lösung von Gummiarabikum[1]) (1:10 bis 1:15), trockne und lackiere.

### C. Die Verstärkung mit Quecksilberjodid für Strichreproduktionen.

Man übergießt das Negativ mit einer Lösung von Quecksilberjodid in Jodkalium, welche man am besten in der Weise darstellt, daß man zu einer Quecksilberchloridlösung so lange Jodkaliumlösung hinzufügt, bis der anfangs entstandene rote Niederschlag von Quecksilberjodid sich im Überschuß von Jodkalium wieder auflöst; es bildet sich eine lösliche komplexe Verbindung von Jodquecksilber-Jodkalium ($HgJ_2 \cdot KJ$).

Das mit dieser Lösung übergossene (zuvor fixierte und gewaschene) Negativ wird unter Bildung von Jodsilber- und Quecksilberjodür ($Hg_2J_2$) schwarzbraun und dicht, wobei es aber harmonischer verstärkt, als wenn man die Quecksilberchlorid- und Jodkaliumlösung nacheinander wirken läßt, welche letztere Variante gleichfalls eine kräftige Verstärkung herbeiführt. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung $Ag_2 + 2\,HgJ_2 = 2\,AgJ + Hg_2J_2$, das ist Jodsilber und Quecksilberjodür.

Die Jodquecksilberverstärkung ist schon seit mehr als 40 Jahren beliebt[2]). Man wendet sie wohl nur für Reproduktionen von Karten und Stichen usw. an; sie eignet sich aber hierzu vortrefflich und ist sehr gebräuchlich.

Zum Verstärken von Strichreproduktionen empfiehlt sich folgender Weg: Das Negativ wird (wenn nötig) einmal oder mehrere Male mit Silber (s. S. 106) verstärkt und fixiert. Das gleich nach der Entwicklung kräftig kommende Bild braucht keine Silberverstärkung, denn es würde durch diese nur in den Ausläufern ver-

---

1) Schon von Sternberg (Anleitung zur Phot. 1863. S. 65) u. a. empfohlen.

2) Wenn sie auch Blanchard wohl nicht zuerst angab, hob er doch 1861 die Vorzüge klar hervor (Phot. News. 1861, S. 150. Kreutzers Zeitschr. Phot. 1861. Bd. 4. S. 35).

schleiert werden. Verstärkungsflüssigkeit: Man löst 1 T. Quecksilberchlorid in 30 T. Wasser (eventuell unter Erwärmen) filtriert und fügt von einer Lösung von 3 T. Jodkalium in wenig Wasser so lange hinzu, bis der anfangs entstandene rote Niederschlag von Jodquecksilber sich wieder auflöst. Hierzu ist fast die ganze angegebene Menge des Jodkaliums erforderlich. Hierauf wird filtriert. Diesen konzentrierten Verstärker verdünnt man für geringe Verstärkung mit der zehnfachen Menge Wasser und übergießt damit das Negativ. Für bedeutende Verstärkung verdünnt man bloß mit der dreifachen Menge Wasser oder weniger. Mit dieser Verstärkung allein werden die Negative häufig genug kräftig; sie trocknen mit gelblicher Farbe auf, weil das anfangs entstandene Quecksilberjodür an der Luft unter geringer Zersetzung seine Farbe ändert. Deshalb zieht man (um eine kräftige Verstärkung zu erzielen) in der Regel die Schwärzung mit Schwefelammonium vor, worin im Bilde schwarzes (oder braunschwarzes) Schwefelquecksilber und Schwefelsilber entstehen, welche beständig sind und gut decken. Das Schwärzen erfolgt mittels frischem (hellgelbem) Schwefelammonium, welches mit ca. 5 T. Wasser verdünnt ist oder besser mit der nicht so stark riechenden Lösung von reinem Natriumsulfid (Schwefelnatrium) 1:10 bis 1:20. Das Bild wird hiermit sehr rasch geschwärzt; die transparenten Stellen werden aber gleichzeitig schwach grünlich gefärbt, was durch kleine Reste von Eisensalzen herbeigeführt wird, welche mit dem Schwefelammonium in grünliches Schwefeleisen umgesetzt werden. Deshalb werden die Negative nach der Behandlung mit Schwefelammonium gewaschen und dann mit verdünnter Salzsäure (1proz.) behandelt zur Zerstörung des Grünschleiers.

Das mit Kalium-Quecksilberjodid verstärkte Negativ kann luftbeständig gemacht werden durch Baden in einem alkalischen Metol- oder Hydrochinon-Entwickler usw., wie sie im Bromsilbergelatineverfahren üblich sind. Auch sind alle anderen hierfür angegebenen Varianten der Jodquecksilberverstärkung mehr oder weniger für Kollodiumnegative brauchbar.

Für Kollodiumnegative ist auch der Edwardssche Verstärker, welcher ursprünglich für Gelatine-Emulsionsplatten angegeben wurde, geeignet[1]). Man mischt 4 T. Quecksilberchlorid gelöst in 200 T. Wasser mit 6 T. Jodkalium gelöst in 65 ccm Wasser, wodurch ein roter Niederschlag von Quecksilberjodid entsteht, welchen man durch Zusatz von 8 T. Fixiernatron in 65 T. Wasser löst. Es

1) Vergl. Eders Theorie und Praxis der Photographie mit Bromsilbergelatine. 1883. 2. Aufl. S. 169 und das betreffende Kapitel dieses Werkes.

entsteht ein lösliches Doppelsalz von der Formel $HgJ_2 . (Na_2 S_2 O_3)_2$ (Eder, Sitzungsberichte der kais. Akademie d. Wissenschaften in Wien. 1882; Auszug in „Photogr. Korresp." 1882. S. 63). Diese Lösung verstärkt (ohne Benutzung einer anderen nachträglich aufzugießenden) bräunlich und ziemlich kräftig; jedoch ist die Verstärkung nicht ganz beständig.

Eine Lösung von 1 Teil Quecksilberjodid, 10 Teilen wasserfreiem Natriumsulfit u. 100 Teilen Wasser (Lumière u. Seyewetz), wirkt als Verstärker; man behandelt dann schließlich mit alkalischem Hydrochinon- oder Metolentwickler.

Die mit Jodquecksilber verstärkten Negative gehen beim Firnissen mit Negativlack stark zurück; um dem vorzubeugen, überzieht man sie vor dem Trocknen mit Gummiarabikum-Lösung (1:15) oder Gelatinelösung (6:100[1]).

## D. Kombinationen der Quecksilberverstärkung

mit anderen Verstärkungsmethoden haben immer nur die Erreichung sehr dichter Matrizen (für Landkarten usw.) zum Zwecke. Hierher gehört:

a) Behandeln mit Quecksilberchlorid-Lösung oder besser Quecksilberjodid (S.118 ), Waschen und folgendes Verstärken mit Pyro und Silbernitrat[2]) oder Metol, wie dasselbe S. 108 angegeben ist. Besonders die letzte Manier gibt gute Strichreproduktionen.

b) Behandeln mit Quecksilberchlorid und folgendem Übergießen mit ammoniakalischer Pyrogallol-Lösung[3]), oder Hydrochinon und Soda und Sulfit usw., oder Metol-Entwickler, wie selbe zum Entwickeln von Emulsionsplatten dienen oder mit $^1/_8$ Th. Gallussäure, 2 T. Ätzkali und 2000 T. Wasser (Vausant, Phot. Korresp. 1895, S. 357). Dadurch entsteht eine kräftige Verstärkung, bestehend aus reduziertem Silber und Quecksilber.

## E. Verstärkung durch Überführung des Silberbildes in Jodsilber und dann in Schwefelsilber.

Diese Methode gibt eine ganz beständige Verstärkung, allerdings nicht zart genug für Halbtonbilder, aber gut für Strichreproduktionen, wenn auch nicht so ausgiebig als die Quecksilberverstärkung.

Man führt das Negativ durch Baden in 1 T. Jod, 2 T. Jodkalium und 100 T. Wasser in Jodsilber (s. S. 127) — oder durch Baden in 3 T. Kaliumbichromat, 10 T. Salzsäure und 500 T. Wasser in

---

1) Vergl. S. 117.

2) Ommeganck (Horns Phot. Journ. 1863. Bd. 19, S. 62. Kreutzers Zeitschr. f. Phot. Bd. 7, S. 67). — S. auch Phot. Archiv. 1862. S. 170 und 1877. S. 154.

3) Zuerst angegeben von Sutton (Brit. Journ. of Phot. 1871. S. 417. Phot. Korresp. 1871. S. 80.).

Chlorsilber[1]) über, und übergießt mit Schwefelammonium oder Schwefelnatrium, wodurch schwarzes Schwefelsilber ($Ag_2S$) entsteht. Das Arbeiten mit Schwefelammonium darf wegen der Entwicklung an Schwefelwasserstoff nicht in der Dunkelkammer vorgenommen werden, was dem Silberbade usw. schaden würde.

Diese Verstärkung ist weniger intensiv, als die Schwärzung der mit Jodquecksilber behandelten Platten (s. S. 118), bei welchen letzteren sich neben Schwefelsilber auch Schwefelquecksilber bildet.

### F. Verstärkung mit Schlippes Salz.

Man führt das Silberbild, wie vorher (S. 119, E.) angegeben von in Jod- oder Chlorsilber über und taucht dann in eine Lösung von Schlippeschem Salz: 10 T. Schlippes Salz (Natriumsulfantimonat, $Na_3SbS_4 + 9H_2O$), 100 bis 200 T. Wasser, 5 T. Ammoniak, welcher letztere Zusatz die Lösung länger klar hält. Die Farbe des verstärkten Silberbildes ist rot bis rotbraun[2]) und ausgiebiger als die vorige. Die Bildsubstanz besteht hierbei aus rotem Antimonpentasulfid ($Sb_2S_5$) und braunschwarzem Schwefelsilber ($Ag_2S$).

Die Schwefelwasserstoffausdünstung des Schlippeschen Salzes in der Dunkelkammer ist dem Silberbad usw. schädlich.

### G. Verstärkung mit Ferrizyankalium und Bleisalzen (Bleiverstärkung).

Diese von J. M. Eder und V. Tóth im Jahre 1875 erfundene Verstärkungsmethode[4]) ist von allen die intensivste, deckt aber sehr feine Linien zu, weshalb sich diese Methode nur zu Reproduktionen in reiner Strichmanier sowie für Autotypienegative mit Bromsilberkollodiumemulsion eignet. Das völlig klare etwas unterexponierte Negativ[5]) wird in ein Bad von 4 T. salpetersaurem Blei (Bleinitrat), 6 T. rotem Blutlaugensalz (Ferrizyankalium) und 100 T. destilliertem Wasser gelegt[6]), bis das Bild durch und durch

1) Nach Carey Lea (Phot. Archiv. 1865. S. 145). — Außer diesem Gemisch, welches sehr rasch und sicher wirkt, kann auch Kupferchlorid, ein Gemisch von Kupfervitriol und Chlornatrium dienen.

2) Von Carey Lea angegeben (Brit. Journ. Phot. Phot. Archiv. 1865. S. 113 und 145).

3) Phot. Archiv. 1865. S. 326 und 393 aus Bull. Belge de Phot.

4) Phot. Korresp. 1876, S, 10, 28, 201, 216 und 221.

5) Ist das Negativ in den Schatten ein wenig belegt, (schwach schleierig), so klärt man es mit dem Jod-Zyan-Abschwächer oder dgl.

6) Ferrizyankalium und Bleinitratlösungen scheiden beim Eintrocknen schöne tiefrote Krystalle — eine komplexe Verbindung von beiden Bestandteilen aus. — Auch andere Bleisalze (z. B. Bleizucker) sind verwendbar, geben aber mitunter weniger haltbare Bäder.

gelbweiß erscheint. Der weiße Niederschlag ist Ferrozyanblei und Ferrozyansilber. Die chemische Umsetzung bei der Einwirkung von Ferrizyankalium auf metallisches Silber geht nach der zuerst von Eder im Jahre 1876 festgestellten Reaktion vor sich nach der Gleichung:

I. $4\,K_3\,Fe\,Cy_6 + 4\,Ag = Ag_4\,Fe\,Cy_6 + 3\,K_4\,Fe\,Cy_6$

Ferrizyankalium + Silber = Ferrozyansilber + Ferrizyankalium

Daran schließt sich bei Gegenwart von Bleisalzen die sekundäre Reaktion.

II. $3\,K_4\,Fe\,Cy_6 + 6\,Pb\,(NO_3)_2 = 3\,Pb_2\,Fe\,Cy_6 + 12\,K\,NO_3$

Ferrizyankalium + Bleinitrat = Ferrizyanblei + Kaliumnitrat

Ähnlich wie Bleisalze, verhalten sich Ferri-, Uranyl-, Kupfersalze usw., welche lösliche Ferrizyanide geben.

Dem mit Blei verstärkten Negativ hängt adsorbiertes rotes Blutlaugensalz (Ferryziankalium) hartnäckig an, das den Niederschlag orangerot färbt und durch längeres Waschen entfernt wird; übrigens schadet ein wenig anhaftendes Ferrizyankalium wenig beim nachfolgenden Färbungsprozeß.

Man wäscht in fließendem Wasser sehr gut, bis das Bild weißlich geworden ist, klärt durch Übergießen mit mäßig verdünnter Essigsäure (1:10) oder verdünnter Salzsäure (1:20) und wäscht wieder. Die Negative sollen glasblank erscheinen.

Dann erfolgt die Überführung des massigen weißen Niederschlags in inaktinisches Gelb (mit einer Lösung von 1 Teil Kaliumbichromat, 1 Teil Ammoniak und 10 Teilen Wasser, Bildung von Bleichromat, Chromorange). — Oder man schwärzt das im Bleiverstärker gebleichte Negativ mit einer Lösung von reinem Schwefelnatrium (1:20) oder mit Schwefelammonium. Es empfiehlt sich (namentlich nach dem Färben mit Chromsalz), die Platten zu gummieren (Gummiarabikum, 1:8), bevor man sie lackiert, weil der Lack mitunter durchschlägt und die Schichte transparenter macht.

Das weiße Bleibild wird durch Lösungen von Fixiernatron, weinsaurem Ammonium, Zyankalium usw. geschwächt.

Das mit der Bleiverstärkung gebleichte Silberbild ist sehr reaktionsfähig, wie Eder und Tóth bereits 1876 (Phot. Korr.) zeigten; es färbt sich beim Übergießen mit Kaliummonochromat gelb, mit Permanganat braun, mit Eisenchlorid oder Ferrisulfat blau, mit Kupfersalzen rotbraun, mit Uransalzen braunrot, mit Jodkalium gelb, mit Kobalt- und Nickelsalzen grünlich. — Alle diese Reaktionen gelingen auch an Gelatineemulsionsbildern, wie Eder zuerst 1883 angab (Eder, Phot. mit Bromsilbergelatine. 2. Aufl. 1883), und dies bildet die Grundlage vieler späterer photogr. Tonungsprozesse; z. B. bildet die Herstellung der mit Chromgelb, sowie mit Berliner-

blau nach der Ferrizyanidmethode gefärbten Diapositive oder Papierbilder einen Bestandteil zahlreicher neuerer Dreifarbenmethoden. Ferner ist zu bemerken, daß die modernen Methoden des Bromöldruckes mit Kaliumferrizyanid, sowie des Kodachromverfahrens und die Beizfarbenbilder mit Kaliumbichromat auf Eder's Grundgleichung I der Reaktion von Ferrizyaniden auf Silber zurückzuführen sind und nur dann verständlich erscheinen, wenn man die dort festgestellte sekundäre Bildung von Ferrozyankalium und die Reduktion von chromsauren Salzen zu Chromoxyd als das entscheidende Agens bei der Gerbung der Gelatine erkannt hat oder die stark absorbierende Wirkung, die bei der Ferrizyan-Reaktion auf Silber entstehenden Ferrozyanidniederschläge verwertet. (Näheres über die Geschichte dieses Verfahrens s. Eder, „Geschichte der Färbungs- und Verstärkungsmethoden von Silberbildern mit Ferrizyaniden". Phot. Industrie. 1925.)

## H. Verstärkung mit Kupferbromid und Silbernitrat.

Eine ganz vorzügliche Methode zur sehr kräftigen Verstärkung von Strichnegativen, insbesondere von Autotypien, ist das von Abney[1]) angegebene Verfahren der Bleichung der Negative mit Kupferbromid und nachherige Schwärzung mit Silbernitrat.

Man badet die Negative in Kupferbromidlösung oder einem Gemisch von Kupfervitriol und Bromkalium, welches analog wirkt. Es bildet sich Silberbromid und unlösliches Kupferbromür. Man übergießt nach dem Waschen mit Silbernitrat, wobei sich durch Doppelzersetzung mit dem Kupferbromür nebst metallischem Silber noch Silberbromid niederschlägt. Diese letztere Methode gibt sehr dichte, klare Matrizen; weshalb man diese Methode mit Vorliebe für feine Strichreproduktionen und zur Verstärkung von Autotypienegativen (Rasternegativen) verwendet.

Diese Verstärkung gibt ganz besonders klare Schatten, hält die feinsten Striche der Zeichnung klar und offen, deckt vorzüglich und kann im Bedarfsfalle zweimal wiederholt werden, um noch kräftigere Schwärzung zu erreichen.

Die gut gewaschenen Negative werden in einer Lösung von Kupferbromid ($CuBr_2$) 1:30 oder besser (weil wohlfeiler) in einem Bade von

| I. Vorschrift für nasse Kollodiumplatten. | | II. Vorschrift für Bromsilberkollodium. | |
|---|---|---|---|
| Wasser . . . . . | 1000 ccm, | Wasser . . . . | 1000 ccm, |
| Kupfervitriol . . . . | 120 g, | Kupfervitriol . . | 25 g, |
| Bromkalium . . . . | 40 g. | Bromkalium . . | 25 g, |
| | | Salpetersäure . . | 20 Tropfen. |

1) Phot. News. 1877. S. 171.

zur völligen Bleichung gebadet, dann kurz, aber gründlich gewaschen [1]) und hierauf durch Einlegen in ein Bad von

| I. Vorschrift. | | II. Vorschrift. | |
|---|---|---|---|
| Wasser . . . . . | 200 ccm, | Wasser . . . . . | 200 ccm, |
| Silbernitrat . . . | 10 g, | Silbernitrat . . . . . | 10 g, |
| Salpetersäure . . | einige Tropfen | Salpetersäure . . . . | — |

gelegt, worin die Negative sofort schwarz werden. — Im Bedarfsfalle kann der Prozeß zweimal wiederholt werden [2]).

Der chemische Prozeß hierbei geht nach dem Schema

$$\text{I. } 2\,Ag + 2\,CuBr_2 = 2\,AgBr + Cu_2Br_2$$

Silber + Kupferbromid = Bromsilber + Kupferbromür.

wobei Bleichung erfolgt, während im zweiten Bade mit Silbernitrat, Reduktion von metallischem Silber durch das Kupferbromür erfolgt:

$$\text{II. } Cu_2Br_2 + 4\,AgNO_3 = 2\,Ag + AgBr + 2\,Cu(NO_3)_2$$

Kupferbromür + Silbernitrat = Silber + Bromsilber + Kupfernitrat

Der Zuwachs zum Silbernegativ besteht also aus metallischem Silber und Bromsilber. Diese an und für sich kräftige Deckung des Negativs kann durch Behandlung mit alkalischem Metolentwickler (oder anderen) zufolge Schwärzung des Bromsilbers vermehrt werden. Dasselbe erfolgt beim Übergießen mit Schwefelnatriumlösung (Bildung von Schwefelsilber aus Bromsilber).

### J. Verstärkung mit Ferrizyankalium u d Uran- oder Kupfersalzen.

Der Vollständigkeit halber sei die von S e l l e 1865 (Phot. Archiv 1865. S. 326 und 393) erfundene Uranverstärkung erwähnt. Sie bestand aus einer Mischung von je 10 g Uranylnitrat und Ferrizyankalium und 500—1000 ccm Wasser. Es entsteht bei Einwirkung auf das metallische Silberbild ein rotbrauner Niederschlag von Ferrizyanüren. Diese Methode fand in der Praxis des nassen Kollodiumverfahrens keinen Eingang, wurde später aber im Bromsilbergelatineprozeß als Verstärkungs- und Färbungsverfahren wichtig.

Die im Gelatinetrockenverfahren gebräuchlichen K u p f e r - F e r r i z y a n k a l i u m v e r s t ä r k e r mit Kaliumzitrat, Ammoniumkarbonat usw. sind auch im nassen Kollodiumverfahren anwendbar (s. E d e r, Rezepte u. Tabellen für Photogr. 12. Aufl. 1927).

### K. Verstärkung mit Gold- und Platinsalzen.

Behandeln des Negativs mit Chlorgoldlösung (1:200 bis 1:5000) bewirkt eine graublaue Verstärkung [3]), indem sich Gold unter Bildung von Chlorsilber niederschlägt ($Au\,Cl_3 + 3\,Ag = 3\,Ag\,Cl + Au$).

---

1) Zu langes Waschen oder Baden bewirkt Auflösung des vorhandenen Kupferbromürs zufolge allmählicher Oxydation.

2) Man kann auch das entstandene Bromsilber mit alkalischen Entwicklern reduzieren und erzielt dann noch kräftigere Verstärkung.

3) Empfohlen von L e G r a y (Photographie. 1854. S. 142), welcher 1 T. Chlor-

Behandeln mit Goldchlorid und nachfolgendem Übergießen mit Schwefelammonium [1]) oder saurer Pyro-Silbernitrat-Verstärkung [2]) oder ammoniakalischem Pyro-Entwickler [3]) gibt eine dichtere Deckung.

Platinchlorid oder besser Kaliumplatinchlorür schlägt metallisches grauschwarzes Platin auf die Negative nieder unter Bewahrung aller Halbschatten; es wirkt nach dem Ansäuern mit Salpetersäure rasch auf das Silberbild. Die Platinverstärkung ist ziemlich ausgiebig, jedoch weniger als Quecksilber-Verstärkung [4]). Man kann sie mit nachfolgender Silberverstärkung kombinieren. So verstärkte man früher mitunter Gemälde-Reproduktionen. Jetzt sind diese kostspieligen Methoden gänzlich verlassen.

Ähnlich wie Platinchlorid wirkt das Palladiumchlorid, welches den Negativen eine blauschwarze Farbe gibt [5]); ferner Iridiumchlorid.

Eine Lösung von Quecksilberchlorid gemischt mit Goldchlorid [6]) oder Platinchlorid [7]) wurde gleichfalls empfohlen. — Vergl. Seite 116. —

## L. Verstärkung durch Sonnenlicht.

Wird eine entwickelte Kollodiumplatte gut gewaschen und noch naß dem Lichte ausgesetzt, so kräftigt sich das Bild, so daß es nach dem Fixieren kopierfähig erscheint. Klinger exponiert im Sonnenlichte unter einem schwach gelben Glase [8]).

Clarke [9]) fand bezüglich der Verstärkung nasser Kollodiumplatten im Sonnenlichte: 1. Eine entwickelte und gut gewaschene Platte dunkelt, wenn sie an das Licht gebracht wird, dennoch erscheinen die Schatten nach dem Fixieren vollkommen klar. 2. Eine entwickelte (mit saurer Eisenvitriol-Lösung?) und nicht gewaschene Platte dunkelt im Sonnenlichte noch stärker als eine gewaschene, dennoch erscheint sie nach dem Waschen und Fixieren vollkommen klar in den Schatten.

---

gold, 1000 T. Wasser und 5 T. Salzsäure nahm; Berry (Kreutzers Jahrber. Phot. 1855. S. 10. Journ. Phot. Soc. London. Bd. 2, S. 48). S. auch Ramsay (Phot. Archiv, 1867. S. 304).

1) Berry (Kreutzers Jahrber. Phot. 1855. S. 10).

2 Le Gray (Photographie. 1854. S. 142); Leachmann (Bull. Soc. franç. 1855. S. 312).

3) Carey Lea (Phot. News. 16. Juni 1876. Yearbook of Phot. 1877. S. 162).

4) Empfohlen von Maxwell Lyte (Phot. Monatsbl. 1862. Bd. 1, S. 74; aus Phot. News); von Simpson (Phot. Archiv. 1870. S. 252); Beyersdorff (Phot. Korresp. 1872. S. 36); Ausführliches s. Eder und Tóth (Phot. Korresp. 1875. S. 237), welche zeigten, daß saure Lösungen am raschesten wirken z. B. 1 T. Platinchlorid (oder besser Kaliumplatinchlorür), 1000 T. Wasser und 20 Tropfen Salpetersäure. — Lyte u. a. tonten auch mit einer starken Platinlösung transparente Stereoskopbilder usw.

5) Zuerst empfohlen von Draper (1858 oder 1859; s. Schnauß, Phot. Lexikon. 1864. S. 271), ist aber nicht wirksamer als Chlorgold 1:100 (Phot. Archiv 1860. S. 17). Vergl. Phot. News. 1873. S. 17.

6) Winter (Phot. Archiv. 1866. S. 63).

7) Duchochois (Phot. Archiv. 1864. S. 414; aus Americain Journ. of Phot.).

8) Phot. Archiv. 1874. S. 129. Phot. Korresp. 1874. S. 132.

9) Phot. Mitt. 1871. Bd. 8, S. 104; aus Phot. News.

## M. Verstärkung mit Graphit.

Die Verstärkung mit Graphitstaub beruht darauf, daß das Silberbild (namentlich bei Strichreproduktionen) als rauhes, allerdings sehr schwaches Relief über die glatte Kollodiumschicht emporragt und im Stande ist, Graphit, welcher mittels eines Wattebausches oder einer Sammetbürste aufgerieben wird, festzuhalten. Dabei kräftigt sich das Bild sehr. Da die Kollodiumschicht leicht verletzlich ist, kann man sie durch Übergießen mit s c h w a c h e r Gummilösung (2 bis 3 T. Gummiarabikum in 100 T. Wasser) schützen und trocknen, ohne daß die Fähigkeit des Bildes, Graphitstaub anzunehmen, dadurch verloren ginge. Diese Methode eignet sich besonders zur Verstärkung von gröberen Strichreproduktionen, welche bereits mit Jodquecksilber und Schwefelammonium behandelt wurden, aber wegen mangelhafter Beschaffenheit der Matrize noch zu wenig Deckung haben (für Photolithographie).

## VIERUNDZWANZIGSTES KAPITEL.

# ABSCHWÄCHEN UND BESEITIGUNG DES SCHLEIERS VON KOLLODIUMNEGATIVEN

Der für Gelatineplatten allgemein gebräuchliche Farmersche Abschwächer ist auch für Kollodiumnegative geeignet (100 ccm Fixiernatronlösung 1:20, gemischt mit 10—30 ccm Ferrizyankaliumlösung 1:20, vergl. Seite 305 und 308).

Auch alle anderen für Gelatineplatten verwendeten Abschwächer wirken bei Kollodiumnegativen, allerdings mit verschiedener Energie, was auf den Aufbau des Silberbildes zurückzuführen ist.

Für spezielle Zwecke der Reproduktionsphotographie mit Kollodium stehen jedoch eigene Abschwächer in Verwendung.

### Klären von Negativen und Beseitigung von Schleier.

Bedeckt ein geringer Schleier das Negativ, so kann man es durch Eintauchen (resp. Übergießen) in eine starke Zyankaliumlösung abschwächen; energischer wirkt Übergießen mit einer Auflösung von Jod in Zyankaliumlösung, wobei sich das Jod entfärbt. Die farblose Lösung enthält Jodzyan, welches das Silberbild bei Gegenwart von Zyankalium rasch auflöst. Man fügt zu einer Zyankaliumlösung (1:25), wie man sie zum Fixieren benutzt, einige Tropfen einer Lösung von 1 T. Jod, 2 T. Jodkalium und 100 T. Wasser. Es bildet sich $KCy + J_2 = KJ + CyJ$; dieses Jodzyan führt Silber in Jodsilber über und bildet es mit dem überschüssigen Zyankalium zum komplexen Kaliumsilberzyanid, das leicht löslich ist.

Oder man benutzt eine Lösung von 2 bis 5 T. Jod und 10 bis 15 T. Zyankalium gelöst in 1000 T. Wasser[1]); schon nach einigen Sekunden bis mehreren Minuten verschwindet der Schleier. Die Jodzyanabschwächung ist besonders für Strichreproduktionen wie zum Klären von (Rasternegativen) vor der Verstärkung geeignet.

---

1) Monckhoven, Traité de Phot. 1880. S. 190.

Der Jod-Zyan-Abschwächer kann sehr weitgehend bei längerer Einwirkung das Silberbild auflösen, muß also in entsprechender Verdünnung und guter Kontrolle verwendet werden.

Sollen Negative (auch Halbtonbilder) zart abgeschwächt werden, so kann man eine Mischung von Quecksilberchlorid-Lösung mit soviel starker Zyankalium-Lösung, als zur Auflösung des anfangs entstehenden Niederschlages erforderlich ist, benutzen. — Oder man löst 4 Teile Quecksilberchlorid, 10 Teile Zyankalium in 100 Teilen Wasser auf.

Ähnlich wirkt Übergießen mit Quecksilberchlorid-Lösung, Waschen und darauffolgendes Übergießen mit Zyankalium-Lösung [1]).

Über Abschwächen lackierter Platten siehe später.

Bei der Klärung der (mit Kupferbromid und Silbernitrat verstärkten) Autotypie-Negative, die ganz glasklare Schatten erfordern, führt man in der Regel das Negativ zuerst ganz in gelbes Jodsilber über [2]), durch Übergießen mit einer Lösung von

| | |
|---|---|
| Wasser . . . . . | 100 ccm |
| Jodkalium . . . . | 2 g |
| Jod . . . . . | 1 g. |

Das Jodkalium muß in solchem Überschuß vorhanden sein, daß es sich völlig unter Bildung von Kaliumtrijodid ($KJ_3$) auflöst; dieses führt Silber sehr rasch in Jodsilber über. Die etwa vorhandenen Schleier beseitigt man durch Übergießen mit sehr schwacher Zyankaliumlösung, welche so verdünnt sein muß, daß sie langsam auflösend auf Jodsilber wirkt. Die Punkte des Rasternegativs werden hierbei kleiner. Nach dem Waschen schwärzt man mit Schwefelnatriumlösung (1:20).

Ähnlich wirkt Chlorieren oder Bromieren des Silberbildes (Überführung in AgCl oder AgBr) mit Kupferchlorid, -bromid, Bichromat und Salzsäure usw. und darauffolgendes Behandeln mit äußerst verdünnten Fixiermitteln und nachheriges Schwärzen (Schwefeln, Wiederentwickeln usw.).

Beachtenswert ist das Abschwächen mit Permanganat. Kollodium-Negative können mit Kaliumpermanganat abgeschwächt

---

1) Thiele (Phot. Archiv. 1862. S. 108). — Das Quecksilberchlorid sowie das Zyankalium ist in 20 T. Wasser gelöst (Liesegangs Kollodium-Verfahren. 1884. S. 103).

2) Über das „Jodieren" von Silbernegativen mit Jod-Jodkalium schrieben schon Obernetter (Phot. Arch. 1869. S. 169); Hughes (Yearbook of Phot. 1868. Phot. Korr. 1868. S. 206); Carey Lea (Phot. Archiv. 1868. S. 169).

werden, wie Namias zuerst im Jahre 1899 empfahl[1]). Hierzu dient eine Lösung von

| | |
|---|---|
| Kaliumpermanganat . . . . . | 0,5 g |
| konzentr. Schwefelsäure . . . . | 1 ccm |
| Wasser . . . . . | 1000 ccm. |

Wenn das Bild hinreichend abgeschwächt ist, spült man das Negativ gut mit Wasser ab (sollten braune Flecken von Manganoxyd entstehen, so kann man sie durch Baden in einer 10 %igen Oxalsäurelösung beseitigen). Dieser Abschwächer wirkt auf Kollodium-Negative rasch, beseitigt völlig den Schleier und greift vor allem die Halbtöne an. Ist besonders für Rasternegative geeignet, weil er die Punkte scharf stehen läßt.

Übergießt man ein Bromsilberkollodium-Negativ mit einer neutralen Lösung von Kaliumpermanganat (ohne Zusatz von Schwefelsäure), so oxydiert sich das Silber oberflächlich und kann mit Zyankaliumlösung (1:50) zart abgeschwächt werden, weil das entstandene Silberoxyd leicht in Fixiermitteln löslich ist.

### Lokale Abschwächung.

Das Negativ wird, wenn es schon trocken war, mit Wasser angefeuchtet und dann mehrere Male mit einer Gummilösung (1:8) übergossen. Nach dem Trocknen wird eine verdünnte, nur blaß strohgelbe Eisenchloridlösung mittels eines feinen Marderpinsels aufgetragen und die zu bleichende Stelle des Negativs damit überfahren, bis eine genügende Reduktion stattgefunden hat. Das Negativ wird dann sorgfältig abgewaschen.

Eine andere praktisch bewährte Methode besteht darin, daß man das Negativ mit Asphaltlack stellenweise deckt und die freigebliebenen Stellen nach Bedarf verstärkt oder abschwächt. Nach dem Waschen und Trocknen wird der Asphalt mit Terpentinöl wieder entfernt.

Siehe auch unter „Abdecken mit farbigen Lacken“.

1) Eders Jahrbuch für Photographie 1901, Seite 168.

## FÜNFUNDZWANZIGSTES KAPITEL.

# DAS TROCKNEN UND FIRNISSEN DER NEGATIVE.

Das gewaschene fertige Bild wird zum Trocknen schräg an die Wand (mit der Kollodiumseite nach unten) auf Fließpapier oder im Plattenständer frei aufgestellt. Trocknen in der Wärme ist gefährlich: häufig löst sich die Kollodiumhaut in Fetzen ab.

### Allgemeine Bemerkungen über Negativlack und das Firnissen.

Das Kollodiumhäutchen, welches das Bild trägt, ist so leicht verletzlich, daß es mit einer schützenden Schicht überzogen werden muß. Als solcher Überzug kann wohl eine Lösung von Gummi-arabikum (1:8), Dextrin [1]), Gelatine [2]) oder Eiweiß (konzentriertes geschlagenes Hühnereiweiß oder mit Wasser etwas verdünnt), Gelatine in Kombination mit Lederkollodium dienen. Doch führen diese Überzüge sehr leicht Übelstände herbei, weil sich bei der Kopierung im vollen Sonnenscheine eine gewisse Menge Feuchtigkeit auf der Glasplatte kondensiert, wodurch das Positivpapier festklebt und nicht nur selbst beschmutzt wird, sondern auch die Glasplatte durch eindringendes Silbernitrat fleckig macht und durchlöchert. Man gummiert deshalb die Platten in Reproduktionsanstalten nur in jenen Fällen, wo es sich (z. B. bei Photolithographie) lediglich um die Herstellung von einem oder sehr wenigen Abdrücken auf Chromatpapier, Kopierung einer Vergrößerung oder dgl. handelt, wonach das Negativ nicht mehr benötigt, sondern abgewaschen wird.

Dauerhafter sind Überzüge mit Harz-Firnissen; diese „Negativlacke“ für Kollodium müssen stärker, dickflüssiger, harzreicher sein als für Gelatineplatten.

---

1) Von der Berliner Kommission zur Prüfung von Negativlacken empfohlen (Phot. Mitt 1870. Bd. 7, S. 133), jedoch nur wenn eine Lackschicht darauf folgt.

2) Dünne Gelatinelösung als Überzug von Kollodiumnegativen und darauffolgendes Lackieren mit Warmlack wird z. B. im Kunstverlage von Hanfstängl in München stets angewendet, wenn Matrizen lange aufzubewahren sind.

Früher wurden oft die Negative zuerst gummiert, dann retuschiert und schließlich gefirnißt[1]); jedoch geschehen hierbei oft Verletzungen der Gummischicht durch den Bleistift und entstehen Flecken infolge des ungleichmäßigen Durchdringens derselben. Gegenwärtig wendet man das Gummieren der Kollodiumschicht weniger zu Zwecken der Retusche, wohl aber häufig in solchen Fällen an, wo die Gummischicht die Verstärkung fördert (siehe Graphitverstärkung S. 125), das Abblättern mürber Kollodiumhäute verhindern, oder wenn man gewisse Verstärkungen, durch welche alkoholische Lacke durchschlagen (Uran-, Blei-, Quecksilberverstärkungen verschiedener Art), schützen will; dazu dient beiläufig 12 proz. Gummiarabikum-Lösung (gut filtriert).

Man retuschiert direkt auf die Firnisschicht und die hierzu tauglichen Firnisse heißen „Retuschier-Firnisse“ im Gegensatz zu „Negativlacken“ im weiteren Sinne des Wortes, welche letztere das Negativ bloß gegen äußere Einflüsse zu schützen haben. Jedoch ist diese Unterscheidung in der Praxis nicht konsequent durchgeführt.

Man hat verschiedene Harze[2]) und verschiedene Lösungsmittel für diesen Zweck vorgeschlagen, wie Bernstein, geschmolzenen Kopal (löslich in Alkohol und Benzin), Sandarak, Mastix, Schellack (gelb und gebleicht), Benzoëharz, Terpentinöl, Benzin, Alkohol, Äther, Chloroform, Azeton usw.

Die Harze werden meistens in geräumigen Flaschen unter oftem Schütteln in Alkohol gelöst, wobei man Sorge trägt, daß das Harz am Boden nicht zusammenklebt[3]), und die Auflösung entweder bei gewöhnlicher Temperatur vornimmt oder dieselbe durch Erwärmen am Wasserbade beschleunigt[4]).

---

1) S. Grasshoff, Retusche von Photographien. 1869. S. 9. — Phot. Mitt. April 1869.

2) Vgl. über Harze: Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches 1873. — Muspratt, Handbuch der technischen Chemie. 1876. Bd. 3. — Flückiger, Lehrbuch der Pharmakognosie des Pflanzenreiches. — Hanke, Allgemeine Warenkunde. 1865. — Andres, Die Fabrikation der Lacke. 1879. — Andres, Die Fabrikation der Kopal-, Terpentinöl- und Spirituslacke. 1883. Creutzbergs Lackierkunst (Schauplatz der Künste und Gewerbe). 10. Aufl. bearbeitet von Tormin 1884. — Enno, Geheimnisse der Lackfabrikation. 1879. — Stegmüller, Lackfabrikant. 1868. — Winckler, Lack- und Firnisfabrikation. 1877. — Hans Wolff, Laboratoriums-Buch für Lack- und Farbenfabrikanten. 1924. — E. Valenta, Photogr. Chemie. 2. Aufl. 1922.

3) Zusatz von Glasstücken, reinem Quarzsand, Porzellanschrot usw. hindern dies.

4) Manche Harze sind in heißem Alkohol leichter als in kaltem löslich und die Lösung trübt sich dann beim Erkalten. Schellack gibt an heißen Alkohol eine fett-

Die gelösten Firnisse werden entweder durch Absetzen geklärt (ähnlich wie Kollodium; s. S. 38 und 41) oder filtriert.

Das Filtrieren der Firnisse geschieht am besten durch Filtrierpapier (in Form eines Faltenfilters), wobei man den Trichter bedeckt, um zu großen Verlust an Alkohol durch seine Verdunstung zu vermeiden. Praktisch ist die Vorrichtung Abb. 48. In die Flasche $F$ paßt der Hals des Trichters $T$, in welchem sich ein Papierfilter befindet. Bei $r$ führt ein Glasrohr die aus der Flasche entweichende Luft nach oben (bei $r_1$) durch ein auf den Trichter gelegtes Brett $D$.

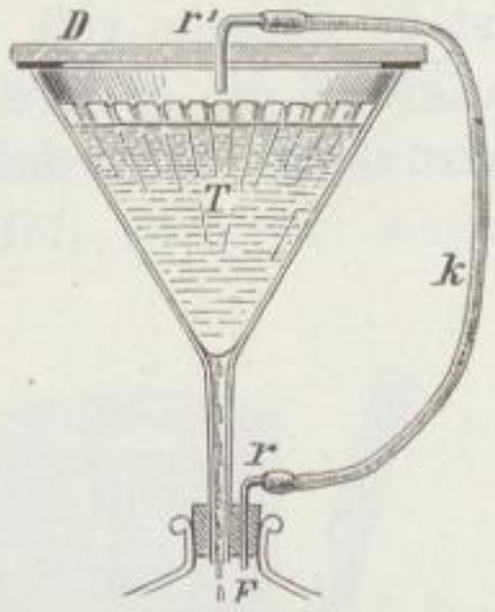

Abb. 48.
Filtrieren von Negativ-Firnis.

Der Negativlack (Retuschierlack) wird — einige „Kaltlacke“ oder „Mattlacke“ ausgenommen — auf die erwärmten Platten aufgetragen.

Man erwärmt die Glasplatten über einer Weingeist- oder Gaslampe oder dgl., so daß der Handrücken die Wärme der Platte noch gut ertragen kann (genauer gesagt auf ungefähr 50 Grad C) und gießt dann den Lack — ganz so, wie wir es beim Kollodium (S. 70 dieses Bandes) beschrieben haben — auf[1]) und unter Drehung der Platten wieder ab.

Die gleichmäßige Erwärmung der Platten wird wesentlich durch den in Abb. 49 abgebildeten Apparat erleichtert. Er besteht aus zwei flachen Blechbüchsen von 3 bis 4 cm Dicke und entsprechender Länge und Breite. Am Deckel ist oben eine verschließbare Öffnung angebracht, um warmes Wasser (50 bis 60 Grad C) einzufüllen; unten befindet sich eine Leiste. Vor dem Gebrauche wird sie ungefähr wie ein Lesepult aufgestellt. Man legt einige Platten, welche gefirnißt werden sollen, auf eine Seite der Büchse, während die übergossenen zum Trocknen auf die andere Seite kommen.

Zu demselben Zwecke kann auch ein kleiner Ofen (Abb. 50) benutzt[2]) werden, der mit Rinnen in einem Winkel von 30 Grad

---

artige Substanz ab, welche sich beim Erkalten abscheidet. Solche Firnisse klären sich leichter, wenn man sie kalt digeriert oder nach dem Erwärmen erkalten läßt und dann erst filtriert. Andere Harze, z. B. Sandarak, gestatten eine warme Lösung, die auch nach dem Erkalten blank bleibt.

1) Es ist empfehlenswert, den Firnisüberguß mehrere Sekunden auf der horizontal gehaltenen Platte stehen zu lassen, damit die Lösung die Schicht durchdringen kann. Die Matrizen sind dann weniger dem Rissigwerden usw. ausgesetzt.

2) Heighway, Porträt-Photogr. 1877. S. 53; auch Phot. News. 1875. S. 290.

versehen ist, in welchem die Platten unversehrt ungefähr drei Zentimeter weit entfernt nebeneinander stehen können. Unter einem falschen Boden ist eine Gasflamme angebracht, welche den Ofen in gleichmäßiger gelinder Wärme erhält. Wenn das Negativ ganz trocken und warm — nicht heiß — ist, begieße man es mit dem Lacke so, wie die Platte mit Kollodium überzogen wurde und lasse den Lack in das Häutchen eindringen, ehe der Rest in die Flasche zurückgegossen wird. Dies darf nicht die Ausgußflasche sein, aber eine, die bequem mit einem Filtrum versehen, den übrigbleibenden Lack aufnehmen soll. Dieses Übrige wird zusammen filtriert, und ist die Flasche voll, so kann sie als Ausgießflasche benutzt werden, während die andere sodann das Filter trägt. Auf diese Weise wird kein Staub und Schmutz in die Flasche zurückgebracht, aus

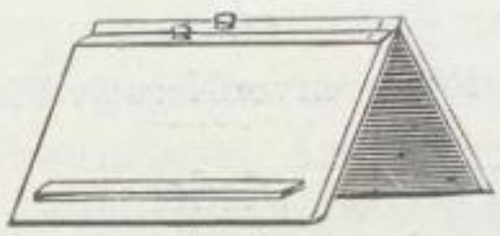

Abb. 49.
Ständer zum Erwärmen der Platten.

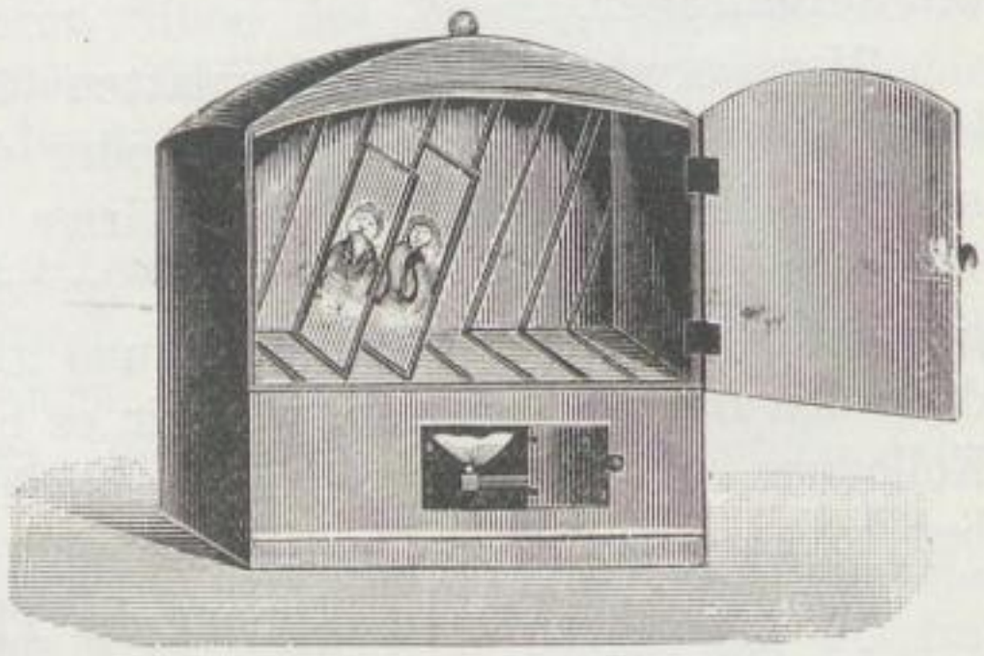

Abb. 50. Ofen zum Erwärmen der Platten.

welcher der Lack ausgegossen worden ist. Die Platte wird nach dem Auf- und Abgießen des Lackes leicht bewegt, damit sich im Häutchen nicht Furchen bilden. Nun bringt man die Platte wieder in den Ofen, und wenn sie trocken ist, muß sie eine glatte, harte und glänzende Oberfläche haben.

Bekommt die lackierte Oberfläche nach dem Trocknen ein mattes Aussehen, so ist dies ein Beweis, daß die Platte nicht genug erwärmt wurde, ehe der Lack aufgegossen worden, oder daß sie während des Verfahrens kalt wurde. In diesem Falle muß sie bis zu der nötigen Wärme gebracht und noch einmal sorgfältiger lackiert werden. Ist das Negativ aus Versehen früher lackiert worden, als es völlig trocken war, so zeigt ein Fleck die Feuchtigkeit des Häutchens unter dem Lacke an. Durch wiederholtes Lackieren, nachdem zuvor die Platte erhitzt worden, kann diesem Schaden abgeholfen werden, aber es ist sicherer, die vorige Lackschicht mit

Alkohol zu entfernen und die Platte vor dem Auftragen der zweiten Lackschicht zu trocknen.

Wird der Firnis auf die zu heiße Platte aufgetragen, so bilden sich Furchen und Unebenheiten.

Beim Zurücklaufenlassen des von der Platte abfließenden Negativlackes in die Flasche entstehen jedesmal Verunreinigungen durch Staub. Diese muß man durch Filtrieren beseitigen und es ist zweckmäßig, eine eigene Flasche für den Ablauf zu verwenden, welcher häufig durch Verdunstung des Alkohols zu dickflüssig ist und mit Alkohol verdünnt werden muß.

Um das Aufgießen, Abfließenlassen und Filtrieren des Firnisses zu erleichtern, sind eigene Firniskannen im Gebrauch, wovon wir hier einige beschreiben. Abb. 51 ist ein Gefäß nach Art einer

Abb. 51. Firniskanne.

Abb. 52. Firniskanne.

Teekanne, *C* ein kleiner zinnerner Trichter, der genau in die Öffnung der Kanne paßt, *B* ein Blechstreifen, der den Trichter zur Hälfte bedeckt. In dem Trichter *C* steckt Baumwolle. Den von der Platte abfließenden Firnis läßt man in den Trichter laufen [1]).

Einen anderen Lackbehälter zeigt Abb. 52. Er ist aus Blech gefertigt. *A* ist ein Blechtrichter, der in ein zylindrisches Gefäß *B* mit offenem Boden eingelassen ist; der offene Boden wird durch ein übergebundenes Flanellstück abgeschlossen. *D* ist die Kanne mit dem Ausgusse *E*, durch einen Kork *F* verschlossen; *G* der Handgriff [2]).

Der Verbrauch an Lack per $^1/_{10}$ Quadratmeter beträgt ungefähr $7^1/_2$ ccm [3]).

---

1) Phot. Archiv. 1872. S. 79; aus Philadelphia Photographer.
2) Phot. Archiv. 1883. S. 6; aus St. Louis Photographer.
3) Vogels Lehrbuch der Phot. 1878. S. 289.

## Die Rohmaterialien.

Über die zu verwendenden Rohmaterialien ist zu bemerken:

Der zur Lösung dienende Weingeist soll nicht unter 90 Prozent sein[1]), weil die Firnisse sonst leicht trübe werden. Größere Stärke würde für den Lack nur vorteilhaft sein, aber sobald derselbe auf Kollodium aufgetragen wird, kommt dann die Gefahr, daß sich letzteres auflöst (s. S. 140); geschieht dies, so setzt man 1 Prozent Wasser oder mehr zu.

Der Schellack (Gummilack) kommt teils roh, teils verändert in den Handel. Die reinste Sorte ist der Schellack in Blättern (Tafellack), wovon dunkelbraune bis ganz helle Sorten in den Handel kommen; die hellste und für unseren Zweck beste Sorte ist der „blonde Schellack“ oder „helle Orange-Schellack“, wenn auch eine dunklere Färbung nicht schadet. Der „gebleichte Schellack“ ist mittels Chlor gebleicht; er gibt Lackschichten, welche spröder sind, Feuchtigkeit absorbieren, leicht rissig werden und nicht so hart wie von ungebleichtem Schellack sind[2]); er ist oft partiell in Alkohol unlöslich und enthält mitunter Spuren Chlor, welche den Lack sauer machen[3]).

Schellackfirnisse sind hart, zähe und werden an der Sonne nicht klebrig.

Sandarak bildet in den besseren Sorten schwach weingelbe bis gelbe Tränen, welche erst über 100 Grad C erweichen und leicht in Weingeist löslich sind. Er gibt klare, harte Firnisse, welche nicht so zähe und widerstandsfähig wie Schellack sind. Mit Zusatz von Rizinusöl, Terpentin usw. erhält man treffliche Retuschierfirnisse. Sandarak ist ein Bestandteil der meisten Retuschierfirnisse der Gegenwart; da die Lackschichte aber leicht staubig und pulverig wird[4]), so muß man Rizinusöl, Benzoëharz, venetianischen Terpentin usw. zusetzen, um ihn weicher zu machen oder Schellack, um ihn zäher zu machen[5]).

---

1) Die Berliner Kommission zur Prüfung der Negativlacke stellte den zulässigen Wassergehalt auf 8 bis 18 Proz. fest; sie empfahl 86 Proz. Alkohol für Kollodiumfirnisse (Phot. Mitt. 1870. Bd. 7, S. 133). Für Gelatinenegative kann der Lack nahezu wasserfrei sein.

2) Brit. Journ. of Phot. 1882. S. 682.

3) Phot. Korresp. 1870. S. 204.

4) Berliner Lack-Kommission (Phot. Mitt. Bd. 7, S. 135. Phot. Korresp. 1870. S. 204).

5) Vergl. Brit. Journ. of Phot. 1882. S. 682.

Mastix bildet helle gelbliche Körner, welche bei gewöhnlicher Temperatur in Alkohol nur teilweise, in der Siedehitze ganz löslich sind. Er ist spröde und wird bei 93 bis 99 Grad C weich. Er wird besonders zu Gemäldefirnissen verwendet. Die „Kommission zur Prüfung von Negativlacken“ in Berlin [1]) erklärte den Mastix für sehr geeignet (besser als Sandarak), fügte jedoch bei, „man wird kaum einen Lack mit überwiegendem Mastixgehalt in den Handel bringen, da derselbe den Preisverhältnissen nicht entspricht“.

Mastix kann mit Schellack vermischt werden, wonach sich besser retuschieren läßt [2]).

Benzoëharz kommt in sehr verschiedenen Sorten in den Handel. Für Negativlack sind nur die besten Sorten verwendbar, nämlich Siambenzoë in Massen (sogen. Mandelbenzoë, Benzoë amygdaloïdes), welche bei 85 bis 95 Grad C schmilzt, und Siambenzoë in Tränen, welche aber schon bei 75 Grad C schmilzt. Das Benzoëharz gibt für sich allein kaum einen brauchbaren Negativfirnis [3]): dieser ist weich, wird bei direkter Sonnenbestrahlung ein wenig klebrig [4]), und Matrizen, welche oft kopiert werden sollen, nehmen einen gelben Ton an [5]). Als Zusatz zu Firnissen, welche Schellack usw. enthalten, wirkt er der Sprödigkeit entgegen [6]).

Elemiharz ist entweder terpentinartig, dickflüssig (Manila-Elemi) oder fest und schmutzig gelb (westindisches Elemi, welches die deutsche Pharmakopöe vorschreibt, oder brasilianisches, welches die österreichische Pharmakopöe vorschreibt); letzteres ist in frischem Zustande geschmeidig, schmilzt bei gelinder Wärme und löst sich in heißem Alkohol; sie sind ausgezeichnet durch ein großes Kristallisationsvermögen und zeigen erhärtet oft schon unter der Lupe ein kristallinisches Gefüge. Man wendet Elemi an, um Fir-

---

1) Phot. Mitt. 1870. Bd. 7, S. 135. — Mastixfirnis für Kollodium empfehlen auch Barreswil und Davanne (Anwendung d. Chemie auf die Phot. 1854. S. 181).

2) Stolze, Phot. Archiv. 1872. S. 135.

3) Z. B. 1 T. Benzoëharz auf 10 T. Alkohol gibt warm aufgetragen eine glänzende, kalt eine matte Schicht (Barreswil und Davanne, Photographie-Chemie. 1863. S. 171 und 199; auch Hornigs Phot. Jahrbuch. 1877. S. 174).

4) Wird das Harz früher bei gelinder Temperatur geschmolzen, so zeigt es diese Erscheinung weniger.

5) Dr. Székely verwendet Benzoëharz neben Sandarak und Schellack (siehe Eders Jahrbuch für 1888. S. 404).

6) Z. B. 1 T. Benzoë auf 20 bis 30 T. Schellack (Mayer, Geheimnisse d. phot. Chemie. 1863. S. 27).

nisse geschmeidig zu machen[1]). Man empfiehlt, Elemi vor der Verwendung zu schmelzen[2]).

Dammarharz bildet gelblichweiße bis weingelbe Stücke, welche leicht zerbrechlich sind und schon in der warmen Hand klebrig werden. Im Alkohol ist es nur teilweise löslich, dagegen vollständig in Terpentinöl. Die Dammar-Terpentinfirnisse[3]) sind sehr geschmeidig, finden aber für sich allein zum Firnissen von Glasmatrizen keine Anwendung, weil sie in der Sonne klebrig werden. Es ist wichtig zur Herstellung von Mattolein (s. S. 142), ferner beliebt als Zusatz zu spröderen Harzen bei der Lackerzeugung.

Terpentin fließt als honigdicke, farblose bis gelbliche Flüssigkeit aus Nadelhölzern aus. Am besten ist der venetianische Terpentin, welcher dünnflüssiger als der gemeine Terpentin ist; er ist selten völlig klar. An der Luft verharzt er sehr langsam und erstarrt völlig. Er ist in Weingeist, Äther und ätherischen Ölen löslich. Eine Abart ist der Kanadabalsam (Kanade-Terpentin[4]). Terpentin nimmt Bleistift an, erhält die Firnisse lange zähe und bewahrt sie vor Rissen[5]), jedoch voraussichtlich nicht für immer, weshalb den Schellack- oder Sandarakfirnissen neben Terpentin meistens noch Rizinusöl (Kastoröl) zugesetzt wird, welches äußerst langsam trocknet, nie spröde wird und in Alkohol leicht löslich ist. Rizinusöl bewahrt den Lack vor Rissen[6]) und befördert auch das Annehmen der Bleistiftretusche (s. S. 142).

Venetianischer Terpentin wird häufig zu den Negativlacken gegeben, z. B. 1 Teil Terpentin auf 2 Teile Schellack oder 3 bis 10 Teile Sandarak.

---

1) Z. B. 3 T. Körnerlack und 1 T. Elemi (Mailand, Kreutzers Zeitschr. für Phot. 1863. Bd. 7, S. 74).

2) Hornig (Privat-Mitteilung).

3) Böttger empfiehlt, Dammarharz vor seiner Auflösung zu schmelzen, damit das Wasser entweicht; sonst wird der Firnis leicht trübe. (Böttgers Polytechn. Notizblatt. 1853. S. 369.)

4) Vergl. Phot. Archiv. 1867. S. 155.

5) Venetianischer Terpentin macht den Lack geschmeidig. Firnisse, welche solchen enthalten, zeigen sehr selten Lackrisse, so daß er als wichtig in bezug auf die Dauerhaftigkeit erklärt werden muß. Außerdem retuschiert sich auf solchen Lacken selbst mit harten Bleistiften sehr angenehm, ohne daß irgend eine weitere Vorbereitung der Schicht nötig wäre. Die Schichten werden allerdings mit den Jahren mürber, so daß ein Nachretuschieren mit dem Bleistifte leicht ein Ausbröckeln der Kollodium-Schichte bewirken kann. Rizinusöl vermag den Terpentin nicht zu ersetzen (Ungar, Phot. Korresp. 1874. S. 61. Phot. Mitt. Bd. 11, S. 65).

6) Empfohlen von Krüger (Phot. Korresp. 1879. S. 261) u. a.

Bernstein, der oft in schlechten Sorten in den Handel kommt, ist in Weingeist sehr wenig, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff (namentlich wenn er zuvor geschmolzen war) leichter löslich. Er ist sehr hart.

Kopalharz kommt in sehr verschiedenen Sorten in den Handel. Es ist sehr hart und löst sich (so wie Bernstein) in Alkohol nicht, in Benzol und Schwefelkohlenstoff wenig (leichter nach dem Schmelzen), in Chloroform ziemlich leicht.

Außerdem wurde noch für Negativlack empfohlen: Jalapenharz[1]), Lavendelöl (1 bis 5 Proz.), welches letztere dem matten Auftrocknen der Firnisse entgegenwirkt und Bergamottöl[2]), Chloroform[3]) usw.

### Vorschriften zur Darstellung von Negativlack.

Man hat an einen Negativlack folgende Anforderungen zu stellen: 1. Er muß hart genug werden, um einige Reibung auszuhalten und kein Zeichen von Abreiben zu zeigen. 2. Er darf weder Feuchtigkeit durchlassen, noch von ihr angegriffen werden. 3. Er muß dick genug sein, um das Kollodium wirklich zu schützen. 4. Er darf durch keine Wärme, welcher das Negativ beim Kopieren ausgesetzt werden mag (z. B. direktes Sonnenlicht), weich oder klebrig werden; man kann Beständigkeit bis 50 und 60 Grad C verlangen. 5. Er soll durchsichtig und farblos genug sein, um beim Kopieren keine Störung zu verursachen.

Am einfachsten zusammengesetzt ist reiner Schellackfirnis; beliebter sind jedoch Gemische.

Ein altbewährter Negativlack für Kollodiumplatten[4]), den Eder seit den achtziger Jahren verwendet, wird hergestellt durch Auflösen von:

| | |
|---|---|
| grob gepulvertem hellen Schellack | 400 g, |
| Sandarak | 100 g, |
| Mastix | 10 g, |
| Dammarharz | 10 g, |
| Rizinusöl | 5 Tropfen, |
| Alkohol (92—95 Proz. | 2 Liter und |
| Lavendelöl | 20 g. |

1) Zusatz zu Sandarak-Benzoëfirnis (Cooper, Phot. Arch. 1866. S. 82; aus Yearbook of Phot.).

2) Towler (The Silver sunbeam. 1864. S. 149) fügt 20 Tropfen auf 1800 g Schellack-Sandarak-Firnis zu.

3) Nach Piquepé ist als Retuschierfirnis zu empfehlen: 100 T. Alkohol, 15 T. Sandarak, 12 T. Lavendelöl, 3 T. Chloroform.

4) Für Gelatineplatten ist dieser Lack mit Alkohol zu verdünnen.

Der Lack wird nach erfolgter Lösung durch Papier filtriert und durch ruhiges Stehen abgeklärt[1]).

Über verschiedene andere Negativlacke gibt folgende Übersicht den nötigen Aufschluß:

Reiner Schellackfirnis wird dargestellt durch Auflösen von 80 g Schellack in 1 Liter Alkohol von 95 Grad durch Digerieren in einem Ballon im warmen Wasserbade und darauffolgendes Filtrieren[2]). Eine solche Schicht ist sehr hart und widersteht gut der Wärme, nimmt die Bleistiftretusche nicht leicht an[3]), wenn man sie nicht zuvor mit Mattoleïn usw. abreibt. Aus diesem Grunde, ferner weil sich große Platten mit Schellackfirnis schwer gleichmäßig lackieren lassen, wendet man selten reinen Schellack an, sondern setzt Sandarak oder andere Substanzen zu, welche den Lack weniger hart und leichter für Bleistift zugänglich machen.

Deshalb ist Schellack mit Sandarak gemischt beliebter als ersterer allein und nachstehende Tabelle gibt eine Anzahl guter Vorschriften von dieser Gruppe:

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| Alkohol . . . . . | 1000 T. | 1000 T. | 1000 ccm | 16 T. |
| Schellack . . . . . | 75 „ | 147 „ | 90 g | 2 „ |
| Sandarak . . . . . | 75 „ | 18 „ | 5 „ | 2 „ |
| Rizinusöl . . . . . | — | 1 „ | — | — |
| Kampfer . . . . . | — | — | 5 g | — |
| Kanadabalsam . . . . . | — | — | — | 1/8 „ |
| Thymian- oder Lavendelöl . | — | — | — | 1 „ |

I. Von H. W. Vogel empfohlen[4]). — II. Kilburns Lack, welcher schon eine Stunde nach dem Aufgießen trocken ist[5]); ähnlich ist jener von Bigelow[6]). — III. Liéberts Firnis für Negative, welche eine große Anzahl Abdrücke aushalten sollen[7]);

1) Das Lavendelöl kann wegbleiben; der Lack wird durch das Hinweglassen dieses Öles etwas härter und trocknet ein wenig rascher.

2) Monckhovens Traité de Phot. 1880. S. 84. — Einen ähnlichen Firnis benutzte man im Geographischen Institute von Portugal, nur wird etwas Lavendelöl und Terpentin zugesetzt. 1 Liter Alkohol von 95 Proz., 90 g gelber Schellack, 25 g Lavendelöl, 20 g Terpentin (Rodriguez, La section photographique des travaux geographiques de Portugal. 1877. S. 28).

3) Graßhoff, Retusche von Phot. 1869. S. 9.

4) Vogels Lehrbuch der Phot. 1878. S. 288.

5) Phot. Archiv. 1872. S. 24; auch Vogels Lehrbuch der Phot. 1878. S. 289.

6) Bigelows Artistic Photograph. 1876. S. 20.

7) Liéberts Photographie en Amérique. 1878. S. 207.

er ist verhältnismäßig sehr dünn. — IV. Von Abney empfohlen [1]).

In neuerer Zeit kommen meistens Firnisse in Anwendung, welche Sandarak als Hauptbestandteil enthalten, und diese haben sich besonders deshalb bewährt, weil sie das Negativ gut schützen und die Bleistiftretusche gut annehmen, also im allgemeinen gut entsprechen. Es folgen hier einige derartige bewährte Vorschriften, jedoch sind nach der Ansicht des Verfassers solche Negativlacke, welche nebst Sandarak auch Schellack enthalten, vorteilhafter, weil sie widerstandsfähiger sind.

| | I. | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|---|
| Alkohol . . . . . | 1000 ccm | 1000 T. | 1000 T. | 1000 T. | 1000 T. |
| Sandarak . . . . . | 100 g | 167 „ | 166 „ | 160 „ | 166 „ |
| Benzoëharz . . . . . | 50 „ | — | — | — | — |
| Rizinusöl . . . . . | 1 ccm | 33 „ | 28—40 „ | — | — |
| Kampfer . . . . . | — | 17 „ | — | 24 „ | 33 „ |
| Venetianischer Terpentin . . | — | 17 „ | — | 90 „ | 66 „ |
| Lavendelöl . . . . . | — | — | — | — | 50 „ |

I. Monckhovens Vorschrift [2]), man läßt mehrere Tage an einem warmen Orte stehen und filtriert; M. hebt hervor, daß sich auf diesem Firnis leicht retuschieren läßt. — II. F. Luckhardts bewährter Retuschierfirnis [3]); einen ähnlichen Firnis empfiehlt Ochs (Phot. Korresp. 1872, S. 54). — III. Belitzkys Vorschrift [4]); das Verhältnis des Sandaraks zum Alkohol ist 1:6, welches immer beizubehalten ist, dagegen ist die Menge des Rizinusöles zum Sandarak variabel von $^1/_4$ bis $^1/_6$, darunter oder darüber, je nachdem der Lack zu hart oder zu weich ist; Belitzky zieht in seiner Vorschrift 37 Teile vor. — Ähnlich ist der Firnis, den Taylor in Amerika als sehr beliebt empfiehlt; er nimmt 28 Teile Rizinusöl [5]). — Robinson's Negativlack [6]). — Janssen's Firnis, wozu er bemerkt, daß die käuflichen Firnisse oft (für Kollodiumnegative) zu dünn sind [7]); früher wurde er schon von Grasshoff [8]) empfohlen.

1) Abneys Instruction in Photography. 1882. S. 52.
2) Monckhovens Traité de Phot. 1880. S. 84.
3) Phot. Arch. 1882. S. 48. Yearbook of Phot. for 1884. S. 202.
4) Vogels Lehrb. d. Phot. 1878. S. 289.
5) Taylors Phot. Amateur. 1881. S. 23.
6) Robinson, Phot. Archiv. 1876. S. 48.
7) Janssens Porträt-Retusche. 1878. S. 22.
8) Graßhoffs Retusche von Photographien. 1869.

## Photographische Kaltlacke.

Alle vorhin erwähnten Firnisse werden warm aufgetragen; in der Kälte geben sie matte, meistens ungleichmäßig trübe Schichten.

Man muß als „Kaltlack“ andere Lösungsmittel der Harze anwenden.

Als Firnisse, welche kalt anzuwenden sind, wären zu erwähnen: Bernstein in Chloroform[1]) im Verhältnis 6:100, oder geschmolzener Bernstein in Benzol[2]), oder Kopalharz in Benzol (Eders Jahrb. f. 1893. S. 438).

Die genauesten Untersuchungen über Kaltlacke rühren von E. Valenta her (Phot. Korresp. 1893; auch Eders Jahrb. für Photographie für 1894. S. 105); derselbe untersuchte insbesondere die in den Handel kommenden, besonders für Gelatinetrockenplatten bestimmten Kaltlacke. Für Kollodiumplatten sind nur solche Firnisse verwendbar, welche keinen Äther und kein Azeton oder Amylazetat enthalten, weil diese Flüssigkeiten das Kollodiumhäutchen auflösen würden.

Wässerige Schellackfirnisse, das sind Lösungen von Schellack in Boraxlösung oder kohlensaurem Ammoniak, sind kalt anwendbar, vermögen aber nicht die alkoholischen Firnisse zu ersetzen[3]).

### Benzol-Kaltlack.

Der Hauptbestandteil dieser Sorte von Kaltlacken (z. B. Berolina) ist Sandarak oder Dammar. Lacke, mit Hilfe des letzteren

---

1) Von Diamond zuerst 1851 gebraucht, aber aufgegeben, weil es sehr schwer ist, sich ein reines Produkt zu verschaffen. Dieser Firnis wurde später von Thomas, Melhuish, Kilburn u. a. empfohlen (Kreutzers Zeitschr. Phot. 1861. Bd. 3, S. 115; aus Journ. Phot. Soc. London). — Der Bernstein soll in geschlossenen Kesseln zum Beginne des Schmelzens erhitzt werden.

2) Abneys Instruction in Photography. 1882. S. 52.

3) In eine gesättigte wässerige Auflösung von kohlensaurem Ammon gibt man gewöhnlichen Schellack in Blättern. — Nach 24 Stunden gießt man die klare Flüssigkeit ab und etwa gleich viel Wasser zu. Die Mischung bringt man langsam zum Kochen, wobei man fortwährend mit einem Glasstabe umrührt. So erhält man eine braune Schellacklösung; auf 100 T. Wasser müssen ungefähr 8 T. Schellack kommen. Sie darf nicht nach Ammoniak riechen. — Das Negativ wird nach dem Waschen mit destilliertem Wasser übergossen, abtropfen gelassen und zweimal nacheinander mit der Schellacklösung übergossen. — Der Überzug ist nach dem Trocknen glänzend fest und in Wasser unlöslich. Man retuschiert darauf mit dem Pinsel oder dem Bleistift 3—4mal so rasch als auf Gummi. Sind viele Abzüge erforderlich, so firnißt man das retuschierte Negativ wie gewöhnlich. (Monckhoven, Phot. Archiv. 1875. S. 79. — Auch Prümm, Phot. Mitt. Bd. 11, S. 63). — Über Schellack-Borax-Firnisse s. S. 141.

Harzes bereitet, sind stets weicher als mit ersterem; da diese Harze sich in Benzol nur schwer lösen, so muß ein Kunstgriff angewendet werden, der darin besteht, die Harze erst mit wenig Alkohol zu behandeln und dann das nötige Quantum Benzol zuzufügen. Man erhält, wenn man in der Weise vorgeht, klare Lacke, welche eine zwar feste, aber bei Verwendung von Dammarharz langsam erhärtende klare Schicht liefern.

Ein gutes derartiges Rezept ist folgendes:

| | |
|---|---|
| Steinkohlenbenzol . . . . . | 90 ccm, |
| Alkohol . . . . . | 10 ccm, |
| Dammarharz . . . . . | 8 g. |

Dieser Lack kann auch für Papiere verwendet werden und ist es zu diesem Zwecke nötig, ihn entsprechend zu verdünnen.

Für Kollodiumnegative erweist sich derartiger Kaltlack weniger widerstandsfähig als der Schellack- oder Sandarakfirnis, jedoch nimmt ersterer die Bleistiftretusche sehr leicht an.

### Chloroform-Kaltlack.

Man löst 100 g Dammarharz und 10 g weißes Harz in 1000 ccm Chloroform.

### Tetrachlorkohlenstoff-Kaltlack.

Nach E. Valenta werden 5 g Dammarharz in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und 5 g feinstgepulverter Manila-Kopal zugesetzt, das Ganze im Wasserbade zum Kochen erhitzt, bei gelinder Wärme einige Stunden stehen gelassen und filtriert. — Auch mit Mastix erhält man auf diese Weise einen brauchbaren Lack.

### Wässeriger Schellackfirnis.

Es wurde bereits oben (S. 140) erwähnt, daß wässerige alkalische Schellackfirnisse keinen Ersatz für die alkoholischen bieten, indem sie weder so glatt noch so fest wie die letzteren sind. Bei Kollodiumnegativen von großem Formate, welche zu Reproduktionszwecken nicht oftmals zu kopieren sind, verwendet man derartige wässerige Lacke hier und da wohl nur deshalb, weil sie billiger als Weingeistlacke sind; allerdings ist es in solchen Fällen noch billiger, das Kollodiumnegativ nur durch einen Überzug von Gummiarabikum zu schützen (s. S. 125 und 129).

Wässerige Schellackfirnisse erhält man z. B. durch Erhitzen von 1000 T. Wasser, 20 T. Borax und 80 T. gebleichtem, grob

gepulvertem Schellack im Wasserbade[1]). Waterhouse[2]) empfiehlt Zusatz von Glyzerin, welches die Lackschicht geschmeidiger macht, und löst

| | |
|---|---|
| gebleichten Schellack . . . . . | 32 Teile, |
| Borax . . . . . | 8 „ |
| Soda . . . . . | 2 „ |
| Glyzerin . . . . . | 1—2 „ |
| Wasser . . . . . | 320 „ |

Borax und Soda werden in 160 Teilen heißen Wassers gelöst, der zerkleinerte Schellack zugesetzt und bis zur Auflösung erhitzt, dann wird filtriert, Glyzerin und Wasser zugesetzt, bis 320 Teile entstehen. Man läßt einige Tage abklären und filtriert vom Bodensatze ab.

Die Kollodiumplatten werden mit Wasser befeuchtet, mit diesem Lacke übergossen und getrocknet; nach dem erfolgten Trocknen verliert die Lackschicht fast völlig die Löslichkeit in Wasser (über ammoniakalisch-wässerigen Schellackfirnis s. S. 140).

### Mittel, um die Lackschicht für die Bleistiftretusche geeignet zu machen. Mattolein.

Glatte und harte Lacküberzüge nehmen die Bleistiftretusche nicht an, man muß einzelne Stellen mattieren; Bimssteinpulver gibt ziemlich gute Resultate, besser ist gepulverte Ossa sepiae[3]) oder Kolophonium[4]), von welchen man etwas auf die Fingerspitze nimmt und die zu retuschierende Stelle abschleift. Man halte den Finger fast senkrecht und bewege unter hinlänglichem Druck kreisförmig. Der Staub wird schließlich mit einem feinen Pinsel oder einem weichen Lappen fortgenommen.

Ein beliebteres Mittel als das Rauhschleifen, um die Lackschicht zur Bleistiftretusche leichter empfänglich zu machen, ist das Auftragen von Flüssigkeiten, welche denselben Effekt hervorbringen. Man nennt sie „Retuschieressenzen“, „Mattoleïn“ oder „Grapholeïn“.

Hierzu kann dienen Abreiben der ganzen Schicht oder einzelner Stellen mit Terpentin[5]) oder besser mit Terpentin, dem

---

1) Eders Jahrbuch f. Photogr. für 1894. S. 105 und für 1895. S. 497.
2) Eders Jahrbuch f. Photogr. f. 1889. S. 398.
3) Graßhoff (Phot. Archiv. 1869. S. 117).
4) Ayres, Phot. Archiv. 1872. S. 251.
5) Phot. Archiv. 1869. S. 88.

man etwas Dammar, Kopallack[1]), Kanadabalsam[2]), oder Rizinusöl mit Petroleum[3]), Kolophonium in rektifiziertem Terpentinöl[4]) usw. hinzugesetzt hat.

Man löst 1 T. gepulvertes Dammarharz in 5 T. ordinärem Terpentinöl auf („Mattoleïn" nach Eder).

Oder (nach einer Vorschrift von Jandaurek):

| | |
|---|---|
| Gepulvertes Dammar . . . . . | 10 g, |
| Rektifiziertes Terpentinöl . . . . | 75 g, |
| Benzin . . . . . | 75 g, |
| Lavendelöl . . . . . | 50 Tropfen. |

Hommel führte 1872 eine Retuschieressenz unter dem Namen Mattoleïn ein. Dieselbe trocknet dünn aufgerieben in einigen Minuten, so daß eine retuschierfähige Schicht entsteht[5]). Fehlerhafte Retusche läßt sich mit Terpentinöl wieder wegnehmen. Diese Essenz bestand aus einer Auflösung von 1 T. ostindischem Dammarharz in 5 T. Terpentinöl[6]).

Haugk gab als verbesserte Retuschieressenz ein Gemisch von 2 T. Dammarharz, $^1/_4$ T. Guttapercha und 50 T. Benzin (eventuell mehr) an[7]).

Piquepé[8]) empfiehlt als Mattoleïn eine verdünntere Lösung, nämlich 5 g Dammarharz in 100 ccm rektifiziertem Terpentinöl oder besser 2 g Dammarharz, 4 g venetianischen Terpentin und 100 ccm Terpentinöl, während Janssen 1 T. Terpentin, 1 T. Kolophonium, 2 T. Terpentinöl und $^1/_2$ T. Rizinusöl löst[9]).

Man betupft mit 1 oder 2 Tropfen Mattoleïn und verreibt dieses mit der Fingerspitze gleichmäßig über den Umfang desselben. Man läßt das Mattoleïn einige Augenblicke antrocknen, nimmt ein Leinen- oder Lederbäuschchen zur Hand und überfährt damit die so behandelte Stelle einige Male, wobei sich auf dem Lacke ein dünnes, mattes Häutchen bildet, auf welchem man die Retusche allsogleich vornehmen kann.

---

1) Thiry (Phot. Archiv. 1869. S. 243. Phot. Korresp.).

2) Bell (Phot. Archiv. 1870. S. 321) nimmt auf 30 g Terpentin 20 Tropfen Kanadabalsam.

3) Lindner (Phot. Archiv. 1872. S. 250).

4) Eppel (Phot. Notizen. 1875. Phot. News. 1875. S. 250).

5) Phot. Archiv. 1872. S. 240. Phot. Korresp. 1872. S. 185.

6) Phot. Korresp. 1872. S. 185. Phot. Archiv. 1872. S. 240.

7) Phot. Korresp. 1874. S. 157 und später in Haugks Repetitorium d. prakt. Phot. 1880. S. 130.

8) Piquepé, Traité pratique de la Retouche. 1881. S. 15.

9) Janssen, Porträt-Retusche. 1878. S. 21.

Die Glasseite des Negativs läßt sich auf dieselbe Weise behandeln. Sie muß ganz trocken sein und man läßt das Mattoleïn ein wenig länger antrocknen. Auf Firnis- und Glasseite kann man auch mit dem Wischer und fein pulverisiertem Graphit arbeiten und bei korrekter Behandlung ist eine Nachhilfe auf dem Abdrucke nicht mehr erforderlich.

Das Mattoleïn hat die Eigenschaft, wenn es nicht trocken ist, den Staub festzuhalten; dem ist abzuhelfen, wenn die Platte nach der Retusche mäßig erwärmt wird.

Ein gewandter Retuscheur kann allerdings auf lackierten Negativen ohne Mattoleïn ganz gut arbeiten. Dem Anfänger, sowie dem weniger Geübten ist es fast unentbehrlich geworden.

### Mattlack.

Nicht nur für die Negativretusche, sondern auch für transparente Glasstereoskopen usw. braucht man Mattlacke, das sind Lacke, welche mit matter Schicht (ähnlich wie mattgeschliffenes Glas) auftrocknen. Sie nehmen Bleistift gut an.

Solche Lacke stellt man her durch Vermischen von ätherischen Harzlösungen mit solchen Flüssigkeiten, in denen sich die Harze allein nicht lösen, z. B. Benzol; beim Verdunsten entweicht zuerst der Äther, worauf das Benzol vorherrschend wird und das Harz pulverig ausscheidet. Eine Auflösung von Sandarak in Äther, gemischt mit $^1/_4$ Benzol[1]), trocknet in matter Schicht auf; ebenso eine Auflösung von Dammarharz in Benzol mit Äther vermischt. Zusatz von Wasser macht auch die Schicht matt, zugleich aber auch halb undurchsichtig. Gewöhnlicher Negativlack, mit Benzol gemischt, gibt zuweilen sehr schöne matte Schichten, aber nicht immer[2]).

Mit Mattlack deckt man die Rückseite von Platten, welche im ganzen zu schwach sind, um brillant zu kopieren, oder man benutzt ihn, um größere Flächen zu decken[3]), indem man alle Stellen auskratzt oder schabt, die stärker kopieren. Außerdem läßt sich dann noch Bleistiftretusche in ausgedehntem Maße vornehmen.

Keiner dieser Mattlacke darf unmittelbar auf die Kollodiumschicht aufgetragen werden, weil er dieselbe lösen würde, sondern

---

1) 3 bis 5 T. Sandarak gelöst in 48 T. Äther werden mit 24 T. oder mehr Benzol vermischt; zu viel Benzol macht den Firnis trübe und die Schicht ungleich (Phot. Archiv. 1873. S. 11; aus Phot. News).

2) Phot. Archiv. 1873. S. 11; aus Phot. News).

3) Ähnlich wirkt Pflanzenpapier (Papier végétale).

nur auf die Rückseite. Die Kollodiumschicht muß früher gummiert oder gelatiniert werden, wenn sie mit Mattlack bedeckt werden soll.

Man trägt die Retusche mittels Bleistift oder Farbe auf den Mattlack auf. Will man auf dieser matten Schicht die Retusche vor dem Verwischen und Abscheuern schützen, so übergießt man sie mit einer dünnen Lösung von Guttapercha in Benzin. Dieser Firnis läßt die Schicht matt. Dagegen macht sie eine Lösung von Schellack in wässeriger Boraxlösung durchsichtig, ebenso die oben beschriebenen Kaltlacke.

## SECHSUNDZWANZIGSTES KAPITEL.

# ÜBER DIE AUFBEWAHRUNG DER KOLLODIUM-NEGATIVE, LACKRISSE UND ANDERE FEHLER DES LACKES.

Die fertigen photographischen Negative müssen sehr sorgfältig aufbewahrt werden, wenn sie nicht durch die Entstehung von Rissen, Blasen, erhabenen Rippen usw. unbrauchbar gemacht werden sollen.

Man soll jedenfalls die Negative in Papier (Löschpapier) einschlagen[1]), in dem trockensten Raume des Hauses aufbewahren und starke Temperaturschwankungen möglichst vermeiden.

Die Firnisschicht der Platten wird mitunter — scheinbar ohne besonderen Grund — rissig, besonders wenn die Platten lange aufbewahrt sind. Wird die Kollodiumplatte vor dem Firnissen mit einer dünnen Gelatinelösung überzogen, so sind die Schichten bei weitem weniger dem Zerreißen ausgesetzt, als wenn man die Kollodiumschicht unmittelbar lackiert. (Vgl. über den Einfluß des Untergusses. S. 65.)

Man muß erhabene wurmähnliche Rippen (Hohlgänge, Maulwurfsgänge) und wirkliche Risse unterscheiden; erstere entstehen durch eine Ausdehnung der Firnisschicht, letztere durch Zusammenziehung. Diese Risse sind oft äußerst fein, wie dünnes Haar; Abb. 53 zeigt ihre eigentümliche wurmförmige Gestalt, welche die ganze Platte netzartig bedeckt. Der Verlauf der erhabenen Rippen ist ähnlich.

Die erhabenen Rippen entstehen also meistens durch Einwirkung von Feuchtigkeit auf die lackierte Schicht[2]), seltener durch mangelhaftes Trocknen vor dem Lackieren[3]).

---

1) Hughes; Spiller (Phot. Archiv. 1871. S. 121).

2) Verfasser sah lackierte Platten, welche sich 15 Jahre gut gehalten hatten, aber durch Feuchtigkeit binnen 12 Stunden wurmartige Rippen zeigten. — Warme Wasserdämpfe bringen die erhabenen Rippen künstlich zum Hervortreten. — Haugk erhielt Risse nach dem Einschlagen in feuchtes Fließpapier (Phot. Korresp. 1874. S. 119). — Nach Székely können sie entstehen, wenn die Matrizen längere Zeit in feuchter Atmosphäre kopiert werden (Phot. Korresp. 1875. S. 235).

3) Riewel (Phot. Korresp. 1876. S. 235).

Die erhabenen Rippen und zellenartigen Streifen verschwinden häufig durch Aussetzen an Alkoholdampf, seltener verschwinden die Haarrisse[1]) durch diese Behandlung.

Abb. 53. Lackrisse.

Risse und insbesondere „Haarrisse“ entstehen durch Volumsverminderung der Schicht, durch allmähliches Verdunsten oder Verharzen (Oxydation) der ätherischen Öle im Lacke, sowie durch Temperaturveränderung. Deshalb kann anhaltender Luftzug bei spröden Schichten Haarrisse herbeiführen.

Rascher Temperaturwechsel[2]) bringt jeden Lack zum Reißen, besonders auf Spiegelglas, weniger auf Solinglas; viel mehr gesichert sind Kollodiumplatten, welche zwischen Glas und Kollodiumschicht eine Zwischenschicht von Albumin, Kautschuk[3]) usw. haben[4])

Diese Risse treten besonders bei größeren Platten auf, welche vor dem Übergießen mit Lack ungleichmäßig erwärmt wurden[5])

1) Setzt man eine solche Platte Alkoholdünsten aus, so erweicht sich der Firnis und dehnt sich aus, wodurch sich die Risse wieder schließen; dieses Verfahren — welches der Pettenkoferschen Restauration von Ölgemälden nachgebildet ist — gelingt oft gut. — Anreiter gießt Alkohol in eine Tasse und legt die Platte mit der Schicht nach unten darauf, nahe der Oberfläche des Alkohols; das Ganze wird mit Tüchern bedeckt und mehrere Stunden sich selbst überlassen. — Schließlich wird getrocknet und neu gefirnisst (Phot. Korresp. 1868. S. 103). Vergl. Spiller (Phot. Archiv. 1871. S. 121). H. W. Vogel (Phot. Mitt. 1870. Bd. 7, S. 195). — Negative, deren Firnis sich gehoben und bei Frost teilweise vom Glase sich abgelöst hat, können dadurch restauriert werden, daß man sie den Dämpfen von Alkoholäther aussetzt. Die Operationsweise besteht nach Spiller darin, daß man einen gewöhnlichen Glassturz nimmt, ihn umstürzt, in die so gebildete Schale eine Mischung von drei Teilen Alkohol und einem Teil Äther bringt und die beschädigten Negative mit der kollodiumierten Oberfläche nach außen, hineingibt. Ist dies geschehen, so bedecke man die Öffnung der Schale mit einer Platte. Nach 12 Stunden haben die Schichten des gefirnissten Kollodiums ihre frühere Lage wieder eingenommen und es genügt eine leichte Erwärmung, um den Firnis wieder zu erhärten (Phot. News. 1864. Horn, Phot. Journ. 1865. Bd. 23, S. 15).

2) Es können binnen einigen Stunden die lackierten Matrizen mit wurmartigen Rippen oder Rissen bedeckt sein, sobald dieselben starkem und raschem Temperaturwechsel ausgesetzt sind (Hughes, Phot. Archiv. 1871. S. 121. Wehl, Phot. Korresp. 1876. S. 31).

3) 1 bis 3 T. Kautschuk in 100 T. Benzol (England, Phot. Mitt. Bd. 4, S. 14).

4) Wehl, Phot. Korresp. 1876. S. 31.

5) Luckhardt, Phot. Korresp. 1875. S. 238.

und sollen seltener erscheinen, wenn man die lackierte Platte bei erhöhter Temperatur gut trocknet[1]).

Schlechtes Waschen (besonders nach Fixieren mit Zyankalium[2]) kann auch die Ursache sein.

Matrizen mit Haarrissen lassen sich restaurieren:

Am einfachsten ist es wohl, die rissig gewordenen Stellen mit dem trockenen Finger zu reiben, wobei die Risse fast immer zusammengehen. Jedoch soll man die betreffende Stelle früher gut anhauchen[3]).

Jagerspacher überfährt Matrizen, welche Lackrisse zeigen, mittels eines in feingeschlämmten Graphit getauchten Feuerschwammes; dadurch füllen sich die Risse (eingesunkenen Furchen) mit Graphit aus und verschwinden ganz oder geben in der Kopie helle Schlangenwindungen, welche sich am Positiv leicht retuschieren lassen[4]).

Dem Rissigwerden kann man dadurch Einhalt tun, daß man die Platte (eventuell nachdem sie, wie eben erwähnt, restauriert ist) mit einer konzentrierten Gummilösung mit einem möglichst trockenen Pinsel, den man zuvor gut ausgedrückt hat, überstreicht[5]).

Andere Ursachen des Verderbens lackierter Platten sind gelbe oder trübe Flecken.

Unter gewissen Umständen kann der Negativlack — namentlich dort, wo er dick gegossen ist und deshalb lange Zeit zähe bleibt — nach oftmaligem Kopieren gelbe Flecken und Streifen bekommen, welche die Negative unbrauchbar machen; wahrscheinlich zieht sich Silbernitrat von dem Chlorsilberpapier hinein. Nach Schwier restauriert man solche Negative in folgender Weise: Man übergießt dieselben mehrmals mit Alkohol, dem man $^1/_4$ Volumen Wasser zugesetzt hat. Nachdem der Lack hierdurch hinlänglich entfernt ist, gießt man ein Gemisch von wässeriger Zyankaliumlösung (1:10) mit gleichem Volumen Wasser auf, wonach die gelben Stellen verschwinden. Man legt dann in eine Schale mit Wasser, welchem $^1/_5$ bis $^1/_8$ Volumen Alkohol zugesetzt ist, und wäscht schließlich mit Wasser.

---

1) Bachrich, Phot. Korresp. 1875. S. 260.
2) Experimentell nachgewiesen durch Haugk (Phot. Korresp. 1874, S. 119).
3) Bachrich, Phot. Korresp. 1875. S. 261.
4) Phot. Korresp. 1871. Phot. Archiv. 1871. S. 100.
5) H. W. Vogel, Phot. Mitt. 1870. Bd. 7, S. 195.
6) Phot. Korresp. 1874. S. 140.

## Das Entfernen des Lackes von Negativen und das Verstärken lackierter Platten.

Will man lackierte Negative nachträglich verstärken oder abschwächen oder vom Glase abziehen, so muß man den Lack zuvor entfernen.

Der Lack kann durch mehrmaliges Übergießen oder Baden mit Alkohol von 90 Grad abgewaschen werden[1]), wobei allerdings meistens etwas Harz ungelöst bleibt[2]), und andererseits mitunter die Kollodiumhaut angegriffen wird (vgl. hierüber Seite 134). Sicherer wirkt eine verdünnte alkoholische Lösung von Ätzkali von folgender Zusammensetzung:

| | Stolze[3]) | Liesegang[4]) | Haakmann[5]) |
|---|---|---|---|
| Ätzkali . . . . . | 10 T. | 10 T. | 9 T. |
| Wasser . . . . . | 100 „ | 120 „ | 300 „ |
| Alkohol . . . . . | 100 „ | 500 „ | 300 „ |

Nach mehrmaligem Aufgießen (resp. Baden) ist der Lack entfernt; man spült dann mit Wasser gut ab. Diese Lösung wirkt besser als Alkohol allein.

Sobald der Lack entfernt und die Platte gut gewaschen ist, kann sie verstärkt oder abgeschwächt werden.

Die nachträglich angewendete Verstärkungslösung kann eine beliebige sein. Man setzt ihr meistens Alkohol zu, weil ihr sonst von den vielleicht zurückgebliebenen Harzresten das Eindringen gehindert wird, z. B. Quecksilberchlorid- oder Quecksilberjodid-Lösung (s. S. 117) mit Zusatz von $^1/_4$ bis $^1/_3$ Vol. Alkohol[6]) oder eine alkoholische Lösung von Pyrogallussäure, welcher man ein paar Tropfen Silbernitrat-Lösung zugesetzt hat[7]). Hierzu kann benutzt werden: 1 T. Pyrogallol in 250 T. Alkohol und eine kleine Menge dieser Lösung mit gleich viel Silberlösung (1 T. Silbernitrat, 1 T. Zitronensäure, 50 T. Wasser) gemischt[8]).

---

1) Dies gilt natürlich nur, wenn der Firnis ein Alkoholfirnis war. Sonst muß man ein anderes entsprechendes Lösungsmittel, z.B. Terpentinöl, Benzol usw. nehmen. — Man kann auch den Lack zuvor mit Alkoholdampf aufweichen.

2) Deshalb empfiehlt Haugk (Phot. Korresp. 1874. S. 215) darauffolgendes Baden in Ammoniak.

3) Licht. 1869. Bd. 1, S. 29. Ebenso Dutkiewicz (Phot. Korresp. 1871. S. 37.

4) Liesegangs Kollodiumverfahren. 1884. S. 106.

5) Bull. de l'Assoc. Belge de Phot. 1875—76. Bd. 2, S. 46.

6) Laurenty, Phot. Archiv. 1862. S. 149.

7) England, Phot. Mitt. Bd. 3, S. 126.

8) Vogel, Phot. Mitt. Bd. 3, S. 197.

Ungar[1]) und H. W. Vogel[2]) lackieren die Platten mit Alkohol ab oder erweichen den Lack vollständig mit Alkohol und übergießen dann mit einer Lösung von Jod in Alkohol (für intensive Verstärkung 1 : 108, für schwache 1 : 200), worin die Schicht bläulich schwarz wird. Man spült mit Alkohol ab und firnisst.

Das Abschwächen geschieht am besten mit einer Zyankalium- und Quecksilberlösung (S. 127).

---

1) Phot. Korresp. 1872. S. 37.
2) Phot. Mitt. 1872. Nr. 103, S. 164. Phot. Archiv. 1872. S. 235.

## SIEBENUNDZWANZIGSTES KAPITEL.

# DIE HERSTELLUNG SEITENVERKEHRTER NEGATIVE UND DAS ABZIEHEN DER NEGATIVE VOM GLASE.

Für gewisse photographische Reproduktionsprozesse, z. B. den Lichtdruck, ist das Abziehen der Negative vom Glase erforderlich, damit nicht am fertigen Bilde Rechts und Links vertauscht ist.

1. Man kann schon bei der Annahme darauf Rücksicht nehmen und vor das Objektiv ein Umkehrungsprisma oder einen Spiegel anbringen.

2. Dasselbe erreicht man, wenn man die empfindliche Platte von rückwärts, d. h. durch das Glas hindurch belichtet. Diese Methode war schon im Oktober 1856 von Wordon zum Zwecke der Herstellung nicht verkehrter Glaspositive bei nassen Kollodiumplatten empfohlen worden und Dallas benutzte sie 1862 zu Matrizen für Heliographie (Phot. News. 1879. S. 141 und 170).

Dieses Verfahren, das mit Bromsilbergelatinetrockenplatten sehr leicht auszuführen ist, erscheint in Anbetracht der leichten Verletzlichkeit der nassen Kollodiumschichte schlecht praktikabel.

3. Für Zwecke der Reproduktionstechnik zieht man allgemein vor, die Kollodiumhaut des Negativs in Form von mehr oder weniger dünnen Folien abzulösen. Man kann sie dann von der anderen Seite („seitenverkehrt") kopieren, kann sie zu Tableaus zusammenstellen und auf Glasplatten in gewünschter Lage ordnen; oder man legt die Folien direkt auf die mit Chromeiweiß überzogene, trockene Zinkplatte, die zuvor mit Petroleum übergossen wurde, und drückt sie luftfrei an [1]).

---

1) Das Kopieren erfolgt ohne Kopierrahmen. Nach dem Kopieren wird die Folie von der Zinkplatte abgezogen, das Petroleum mittels eines in Benzin getauchten Baumwollballens beseitigt (ebenso vom Hautnegativ) und nach dem Trocknen weiter verarbeitet.

SLUB
Wir führen Wissen.

Dementsprechend stellt man a) dickere Folien her, welche die Stärke von dünnem Karton haben, und ähnlich wie Planfilme gehandhabt werden. Man bewahrt sie zwischen Papier gepreßt in Buchform auf, sonst könnten sie mit der Zeit leicht wellig werden.

b) Ganz dünne Kollodiumbilder pflegt man in der Autotypie oder Chemigraphie (beim direkten Kopierprozeß auf Metall) zu verwenden. Man zieht sie mittels einer Art von Übertragungsprozeß mit Papier ab und überträgt sie dann auf Spiegelglas.

Für beide Verfahrensarten müssen die zur Aufnahme benutzten Glasplatten bestens poliert und in trockenem Zustande mit Federweiß (Talkum) abgerieben sein[1]), worauf man die Glasplatte mit dünner Kautschuk-Benzinlösung übergießt, trocknen läßt und dann das Negativ fertig macht (Vorpräparation der Glasplatten mit Eiweiß oder Gelatine ist ungeeignet für das Abziehverfahren).

**Herstellung stärkerer Folien durch Übergiessen mit Gelatine[2]).**

Zunächst wird ein Nivelliergestell (Dreifuß mit Stellschrauben) und darüber gelegter Spiegelglasplatte mit einer Wasserwage eingestellt.

Darauf wird das trockene Kollodiumnegativ gelegt, dessen Schichte längs der Ränder mit einer Nadel durchgeritzt sind, welche Prozedur das vorzeitige Abspringen der gelatinierten Platte hindert.

Auf das horizontal liegende Negativ wird folgende Gelatinelösung ungefähr 1 bis $1^1/_2$ mm hoch aufgegossen

| | |
|---|---|
| weiche oder mittelweiche Gelatine | 200 g |
| Wasser | 1400 ccm |
| Glyzerin | 10—40 ccm[3]) |
| Eisessig | 20 ccm[4]) |

1) Es wirkt an Stelle dessen auch Abreiben mit käuflichem Benzol.

2) Die Literatur darüber ist zahlreich: Gaillard (Kreutzers Jahrber. Phot. 1856. S. 116). Rye (Phot. Archiv. 1861. S. 68). Swan (Phot. Archiv. 1864. S. 205; aus Phot. News). Geymet (Phot. Archiv. 1873. S. 157 und 162) lockert die Kollodiumschicht vor dem Übergießen mit Gelatine mittels Salzsäure (1 : 20). Angerer (Phot. Korresp. 1865. S. 76). M'Glashon (Phot. Korresp. 1871. S. 184; aus Brit. Journ. Phot.) u. a.

3) Harte Gelatine und sehr trockenes Klima erfordern mehr Glyzerin, um die Schicht geschmeidig zu machen; zuviel Glyzerin macht klebrig.

4) Harte, rasch erstarrende Gelatine erfordert mehr Eisessig — 30 bis 40 ccm

Man läßt die Gelatine einige Stunden in der Kälte quellen, schmilzt im Wasserbade und filtriert durch Flanell.

Um das Trocknen der aufgegossenen Gelatine bei kühler und feuchter Witterung zu beschleunigen, kann man die Gelatinemischung mit Wasser (900 ccm) und (nach beendigter Auflösung zuzusetzen!) Alkohol (400 ccm) herstellen. — Nach dem Erstarren der Gelatineschicht stellt man die Platte an die Wand, läßt sie trocknen, schneidet die Ränder ein und zieht ab, indem man zuerst mit einem Messer vorsichtig an den Ecken die Folie abhebt. — Diese Methode wird hauptsächlich für Lichtdrucknegative verwendet.

### Abziehen mit Lederkollodium.

Man kann das Kollodiumnegativ auch mittels mehr oder weniger dicker Überzüge von „Lederkollodium“ zum Abziehen zurichten.

Das getrocknete Negativ darf nicht sofort mit Kollodium übergossen werden, weil sich sonst die Bildschicht auflöst. Es muß vielmehr zuvor ein schützender Überzug von 2proz. Benzin-Kautschuklösung aufgegossen werden; die Lösung stellt man am besten durch Verdünnen von dickem, käuflichem Paragummi mit Benzin (mindestens 2%ig) her[1]).

Kautschuklösung kann man auch herstellen, wenn man 2 bis 3 g Kautschuk (nicht vulkanisiert) mit 10 bis 20 Teile Chloroform übergießt, einen Tag stehen läßt, dann 80 Teile leichtes Steinkohlenbenzin zusetzt und einige Tage stehen läßt; solche Lösungen sind immer trübe, aber trotzdem verwendbar. — Klare Kautschuklösung stellt man nach Eder und Tóth (Phot. Korresp. 1881, S. 29) dar, indem man 30 g zerschnittenen Kautschuk in ein weißes Leinwandsäckchen bindet und in eine mit 1 Liter Benzin gefüllte Flasche unter die Oberfläche der Flüssigkeit hängt. Nach 6 bis 8 Tagen bildet sich eine klare Lösung, die 1,2 bis 1,5 Prozent Kautschuk enthält. Im Säckchen bleibt ein aufgequollener unlöslicher Rückstand. In halbvollen Flaschen wird diese Lösung im Lichte allmählich verändert; sie wird nach einigen Monaten dünnflüssig und schützt dann die Kollodiumschicht nicht mehr genügend vor der lösenden Wirkung des aufgegossenen Lederkollodiums. — Ähnlich wirkt Guttapercha.

---

1) Der schützende Zwischenguß von Kautschuk wurde empfohlen von H. W. Vogel (Phot. Mitt. Bd. 3, S. 171). —

Nach Archer wird entweder Guttapercha, gelöst in Benzin, auf das Glas gegossen und darauf das Kollodiumbild erzeugt, oder es wird das Kollodiumbild nach dem Trocknen mit Guttaperchalösung überzogen (Journ. phot. Soc. London. 1855. Bd. 2, S. 262 und 266. Dinglers Polyt. Journ. Bd. 139, S. 192). Reade, sowie die Staatsdruckerei in Wien trugen Guttapercha, gelöst in Chloroform, auf (Kreutzers Jahrber. Phot. 1855. S. 13). Alle diese und andere lösten die Haut ohne weiteren Überzug von Rohkollodium ab; aber diese Folien sind äußerst dünn und werden in der Sonne klebrig. — Man kann das Kollodiumnegativ auch zuerst mit warmer Gelatinelösung (1:10) übergießen, trocknen und dann den Kollodiumüberguß folgen lassen. — Geymet (Phot. Archiv. 1873. S. 157); Norris (Kreutzers Jahrber. 1857. S. 307); Gobert (Phot. Korresp. Bd. 9, S. 90).

Die kautschukierten Negative müssen völlig trocken sein, dann werden sie mit 2 bis 3 %igem Kollodium, welchem pro 100 ccm 1 bis 2 ccm Rizinusöl zugesetzt worden sind, übergossen, der Überschuß durch Neigen der Platte einigermaßen abfließen gelassen[1]) und getrocknet. Hierauf schneidet man die Ränder ein, legt das Negativ einige Zeit in Wasser und zieht dann die Haut mit feuchtem Papier ab. Diese läßt man auf dem Wasser von dem Papier abschwimmen und fängt dann die nun verkehrt liegende Haut auf einer Spiegelplatte auf. Damit das Hautnegativ auf dem Glase besser haftet, gießt man Gummilösung auf die Platte, so daß sie unter die Haut fließt, quetscht den Überschuß heraus (Auflegen von Wachsleinwand oder dgl. mittels Kautschukquetscher, wie im Pigmentprozeß), und läßt trocknen.

Das Abziehen mittels Anpressen von Papier gab schon Le Gray 1854 an (Photographie. S. 110), dann De la Blanchére 1859 (L'Art de Photogr. S. 145). — Gobert (Bull. Soc. franç. 1871. S. 285; Phot. Korresp. 1873. S. 89 und 112) befeuchtete das Negativ mit Alkohol, desgleichen Albuminpapier und preßte beide im Kopierrahmen zusammen. Nach einer Viertelstunde trocknet man an der Luft, schneidet die Ränder ein, befeuchtet das Papier mit Wasser und zieht ab: Man kann das Papier mit Wachs tränken und zum Kopieren verwenden.

## Übertragen der abgezogenen und umgekehrten Negative auf Glas.

Man kann abgezogene Gelatinefolien auch sofort zum Kopieren verwenden, weil sie widerstandsfähig genug sind. Für den öfteren Gebrauch im Lichtdruck usw. ziehen jedoch manche vor, die Negative auf Glas zu übertragen.

---

1) Wünscht man dickere Hautnegative, so benutzt man 4 %iges Lederkollodium und trägt es auf die horizontal nivellierte Platte auf.

Mittels Gelatine abgezogene Kollodiumhäute werden in umgekehrter Lage auf Glasplatten gelegt, welche mit einer Schicht von 1 T. Gelatine, 300 T. Wasser und 6 T. Chromalaun-Lösung (1 : 50) überzogen sind. Man befreit durch Ausquetschen von Luftblasen und überschüssigem Wasser und läßt trocknen.

Eine andere Methode, welche der doppelten Übertragung von Pigmentpapier nachgebildet ist, gab Liesegang[1]) an.

### Eine Art des Abziehens mit dünner Gelatine und Übertragen auf Glas gab E. Albert 1894 an.

Die unlackierten Negative werden mit einer 5proz. Gelatine-Lösung übergossen und sofort ablaufen gelassen, so daß nur eine dünne Schicht bleibt, welche in gewöhnlicher Zimmertemperatur rasch trocknet. Nach erfolgtem Trocknen wird das Negativ mit 2prozentigen Rohkollodium überzogen und dann die ganze Schicht außerhalb des Bildes bis auf das Glas eingeschnitten, auf allen vier Seiten eingeritzt. Dann wird die Platte auf einige Minuten in eine Tasse mit kaltem Wasser gelegt und gleichzeitig dazu zwei Blatt gut geleimtes Papier.

Das Negativ wird dann auf eine plane Unterlage gebracht, ein Blatt feuchtes Papier auf die Bildschicht gelegt und das überschüssige Wasser mit einem Kautschuklineal, von der Mitte der Platte aus, nach allen Seiten herausgedrängt, wodurch zugleich ein Anpressen des Papieres an das Negativ erfolgt. Wird nun das Papier an einer Ecke aufgehoben, so hebt man das am Papier anhaftende Negativ mit, dieses Papier wird mit dem Häutchen nach oben gekehrt, wiederum auf eine plane Unterlage aufgelegt, das zweite Blatt Papier angepreßt und nochmals abgezogen.

Auf diesem zweiten Blatt Papier befindet sich nun das Negativ in derselben Stellung wie ursprünglich am Glase; überträgt man nun dasselbe auf eine mit reiner dünner Gummilösung übergossene Spiegelplatte, so hat die Umkehrung des Negatives stattgefunden und kann dasselbe nach dem erfolgten Trocknen zur Verwendung gelangen.

### Abziehen durch Anpressen auf Gelatinefolien.

Man legt das Kollodiumnegativ in kaltes Wasser, darauf eine Gelatinefolie (käuflich im Handel), nimmt sofort heraus, preßt auf Glas mit der Kollodiumseite und zieht nach dem Trocknen ab (Husnik, Gesamtgebiet des Lichtdrucks, 1880. S. 117).

### Zurichtung von Hautnegativen für den Farbendruck[2]).

Dick gelatinierte und gut ausgetrocknete Negative werden von beiden Seiten mit einer Lackschicht (Glanz oder Matt) versehen, um die Feuchtigkeit fern zu halten. Dadurch bewahren die Negative genau ihre Dimension und eignen sich für den Farbendruck. Der Arbeitsvorgang ist am besten, wenn die Gelatineseite des Nega-

---

1) Liesegang, Das Kollodiumverfahren. 1884. S. 107.
2) A. Albert, Photogr. Korrespondenz. 1895. S. 235.

tives vor dem Abziehen mit Lack versehen wird, die Kollodiumseite jedoch erst dann, wenn die abgezogene Haut bereits verkehrt auf ein Spiegelglas gespannt wurde. Es werden hierzu die Ränder der gelatinierten Seite des Negatives ungefähr 1 cm breit mit einer dicken Gummilösung bestrichen und an das Glas fest angepreßt, zur Vorsicht kann man noch dünne Stanniolstreifen über die Ränder des aufgezogenen Negatives kleben, um ein Abspringen der Haut, bei stark trockener Luft, nicht befürchten zu müssen.

## ACHTUNDZWANZIGSTES KAPITEL.

# DAS NEGATIVVERFAHREN MIT SILBERNITRAT-KOLLODIUM UND VERSUCHE, DAS KOLLODIUM DURCH ANDERE SUBSTANZEN ZU ERSETZEN.

### I. Negative auf Silbernitrat-Kollodium.

Silbernitrat löst sich in Alkohol in nicht geringer Menge; wenig in Äther[1]). Die von einem Kollodium gelösten Silbernitratmengen sind groß genug, um zu photographischen Verwendungen zu dienen. Man kann zu solchem Silbernitrat-Kollodium so lange eine alkoholische Bromsalzlösung zusetzen, bis eine entsprechende Bromsilberemulsion entstanden ist (s. Kollodiumemulsionen). Mit diesem Silbernitrat-Kollodium kann aber auch eine Glasplatte überzogen und diese in einer wässerigen Jod- oder Bromsalzlösung gebadet und auf diese (dem nassen Negativverfahren ähnliche) Weise eine nasse Jodsilber-

---

1) J. M. E d e r bestimmte die Löslichkeitsverhältnisse des Silbernitrates genauer, weil sie von Wert für die Ausübung des Emulsionsverfahrens und des O b e r n e t t e r schen „umgekehrten Negativprozesses“ sind. Es lösen 100 Gewichtsteile Weingeist von

| | 95 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 Volumproz. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| bei 15 Grad | 3,8 | 10,3 | 22,1 | 30,5 | 35,8 | 56,3 | 73,3 | 107 | 158 Gew.-T. Silbernitrat |
| „ 50 „ | 7,3 | — | — | 58,1 | — | 98,3 | — | 214 | — „ „ |
| „ 75 „ | 18,3 | 42,0 | — | 89,0 | — | 160 | — | 340 | — „ „ |

In reinem Äther, sowie in mit Wasser gesättigtem, ist das Silbernitrat nur in Spuren löslich. Ein Alkoholgehalt des Äthers steigert das Lösungsvermögen wesentlich. 100 Gewichtsteile eines Gemisches von 1 Vol. Alkohol (95 Grad) mit 1 Vol. reinem Äther lösen bei 15 Grad 1,6 Gewichtsteile Silbernitrat auf. 100 Gewichtsteile eines Gemisches von 2 Vol. Alkohol auf 1 Vol. Aether lösen 2,3 Gewichtsteile Silbernitrat (E d e r, Journ. für prakt. Chemie. 17, S. 44. Phot. Mitt. 1878. 15, S. 51). — Bei der Darstellung des Silberkollodiums nimmt man den Alkohol und Äther möglichst wasserfrei, damit man separat (um eine schnelle Auflösung zu erzielen) das Silbernitrat in wenig siedendem Wasser (die Hälfte seines Gewichtes) lösen kann; der Lösung setzt man das drei- bis vierfache Volumen siedenden Alkohol zu und gießt diese Lösung allmählich in das Kollodium.

schicht erzeugt werden. Dieser Prozeß heißt auch der „umgekehrte Negativprozeß“. Die so erhaltenen Jodsilberschichten sind aber mit viel überschüssiger Jodkaliumlösung getränkt, welches dem Jodsilber bekanntlich die Lichtempfindlichkeit raubt, so daß auf diese Weise kein entwicklungsfähiges negatives Bild erhalten werden könnte. Diese Platten müssen daher erst durch nochmaliges Behandeln mit einer Silberlösung sensibilisiert werden, um photographisch verwendbar zu sein.

Poitevin gab 1860 zuerst diesen Prozeß an [1]), welcher in letzter Instanz auf Talbots Kalotyp-Prozeß zurückzuführen ist. Er löst $^3/_4$ bis $1^1/_2$ Prozent Silbernitrat in Kollodium auf, überzog eine Glasplatte damit und tauchte sie in eine 2—3prozentige Auflösung von Jodkalium; dies kann bei Tageslicht geschehen. Um die so gebildete Jodsilberschicht lichtempfindlich zu machen, wäscht man sie im Dunkeln mit viel Wasser und gießt dann etwa 4—5prozentige Silbernitrat-Lösung darauf und belichtet. Der Vorteil wäre der, am Abend so viele Platten zu präparieren, als man am nächsten Tage braucht, dieselben in einem Troge mit Wasser aufzubewahren und vor der Exposition einfach herauszunehmen und mit Silberlösung zu übergießen. — Dasselbe Verfahren beschrieben d'Orma [2]), sowie Krone [3]), nur daß sie ein Jod-Bromkaliumbad benutzten, während Monckhoven [4]) seine mit Silberkollodium überzogenen Platten in einer 4prozentigen Bromkaliumlösung badete, wusch, mit Tanninlösung sensibilisierte und als Kollodium-Trockenplatten verwendete, was übrigens schon Krone empfohlen hatte.

Der im Jahre 1878 angegebene Obernetterscher „umgekehrte Negativprozeß“ [5]) ist nichts anderes als das erwähnte Verfahren. Obernetter löst 5 g Silbernitrat, 1 Tropfen Salpetersäure und 2 ccm Wasser durch Wärme auf und gießt 250 ccm 96prozentigen Alkohol darauf, dann 6 g Pyroxylin und 150 ccm Äther. Das Kollodium wird filtriert und hält sich im Finstern Monate lang. Will man Jodsilberplatten erhalten, so taucht man die mit Silberkollodium überzogenen Platten in eine 8proz. Jodkaliumlösung; Bromplatten badet man in einer 8prozentigen Bromkaliumlösung [6]); für Jodbromplatten mischt man das Bad zu gleichen Teilen. Jod- und Jodbromplatten werden vor ihrer Verwendung mit Wasser gewaschen, mit Silbernitrat-Lösung zweimal übergossen, naß exponiert und wie gewöhnlich mit Eisenvitriol entwickelt. Bromsilberplatten werden nach dem Baden in der Bromkaliumlösung gewaschen und entweder sofort oder nach vorhergehendem Trocknen

---

1) Bull. Soc. franç. 1860. S. 113. Phot. Archiv. 1860. 1, S. 102. Kosmos 16, S. 432.

2) Horn, Phot. Journ. 1863. 19, S. 23. Moniteur Phot. 1863.

3) Phot. Korresp. 1873. 10, S. 224.

4) Phot. Korresp. 1871. 8, S. 117.

5) Obernetter, Phot. Mitt. 1878. Bd. 14 und 15.

6) Es ist bemerkenswert, daß die in Jodkalium getauchten Silberplatten ohne Nachteil dem Lichte ausgesetzt werden können, weil das überschüssige Jodkalium ihnen die Lichtempfindlichkeit nimmt; erst durch das Silberbad werden sie empfindlich. Die Bromsilberplatten sind aber auch mit überschüssigem Bromkalium lichtempfindlich; das Baden im Bromsalzbad muß also im Finstern geschehen.

SLUB
Wir führen Wissen.

alkalisch entwickelt. Diese Platten haben ganz den Charakter von Bromsilber-Emulsionsplatten. Die Jodbromsilberplatten nach Obernetters Verfahren erfordern mehr Sorgfalt, um Fehler (Streifen usw.) zu vermeiden als die gewöhnlichen Verfahren, weshalb es außer Verwendung kam.

Dsa Silbernitrat-Kollodium (S. 158) kann ganz gut zur Präparation von Trockenplatten dienen. Am besten lassen sich auf diese Weise durch Baden in Bromkalium-Lösung (1:10) Bromsilberplatten mit überschüssigem Bromid herstellen, welche nach dem Waschen mit einem Präservativ überzogen und alkalisch entwickelt werden (siehe später).

## II. Negative mit Siberbad auf Albumin, Gelatine, Kaseïn.

Am Schlusse dieses Bandes beschrieben.

Hunt erhielt Bilder auf Kaseïn, welches er in Ammoniak löste, mit Jodkalium jodierte und silberte [1]).

## III. Negative auf jodierten Firnissen.

Verschiedene jodierte Firnisse sind von Monckhoven im Laufe des Sommers 1862 versucht worden. Der weiße Schellackfirnis, mit Jodammonium jodiert, gibt nach dem Silberbade im Silberbade ziemlich empfindliche Schichten.

Monckhoven glaubte, es lassen sich wegen der Festigkeit der Schicht transparente Glaspositive auf diese Weise bequem ausführen [2]), jedoch bewährte sich die Methode nicht.

## IV. Negative auf Zellulose.

Unmittelbar dem Kollodiumverfahren zur Seite steht das von Monckhoven 1861 angegebene [3]) Verfahren auf Zellulose, welches zwar weniger rasch arbeitet, wohl brauchbare Bilder gibt, welche aber die Kollodiumbilder niemals erreichten. Man macht eine Auflösung von Kupferoxyd-Ammoniak, und löst darin auf 1 Liter 10 g Baumwolle und dieselbe Menge Jodkalium. Die Konsistenz der Lösung macht es möglich, sie wie gewöhnliches Kollodium auf die Glasplatte zu gießen. Man läßt antrocknen und taucht sie in ein Bad von Silbernitrat und Essigsäure, welche das Kupferoxyd wegnimmt und die alkalische Jodverbindung in gelbes Jodsilber verwandelt. Das weitere Verfahren ist dasselbe wie auf Kollodium.

Auch Cross und Bevan beschrieben lösliche Zellulose als Ersatz für Kollodium [4]).

Man hat auch versucht mit anderen Arten gelöster Zellulose photographische Schichten herzustellen, auch mit Azetylzellulose, oder Äthylzellulose (vom Verfasser probiert), aber die Resultate sind ungünstig. Es bilden sich schwer durchlässige, ledrige Schichten, die den Austausch der wässerigen Bäder erschweren.

---

1) Martins Handb. d. Phot. 1857. S. 214.

2) Monckhovens Handb. d. Phot. 1864. S. 240.

3) Compt. rend Bd. 48, S. 645. Erdmanns Journal f. Chemie. 1862. Bd. 85, S. 313. Kreutzers Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 4, S. 205.

4) Phot. Wochenbl. 1895. S. 298; Eders Jahrbuch für 1896.

## V. Negative auf Kieselsäure.

Eugen Garneri (Sept. 1861) hat sich einer Lösung von jodierter Kieselsäure bedient, welche er bereitete, indem er Kieselfluorwasserstoffsäure in die Lösung eines Kalisilikats goß, bis die Kalilösung vollkommen neutralisiert war. Die klare Flüssigkeit wird mit Jodkalium jodiert und wie Kollodium auf die Glasplatten gebracht. Sobald die Schicht die Konsistenz einer festen Gallerte bekommen hat, macht man sie empfindlich, exponiert, entwickelt und fixiert wie gewöhnlich [1]).

Garneri bereitete die Kiesellösung durch Zusatz von Jodwasserstoffsäure zu einem alkalischen Silikate. Die Resultate dieser Methoden sind jedoch sehr schlechte.

---

1) Kreutzers Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 40.

## NEUNUNDZWANZIGSTES KAPITEL.

# DIE VERZIEHUNG DER PHOTOGRAPHISCHEN KOLLODIUMSCHICHTEN.

Die mittels des nassen Kollodiumverfahrens hergestellten Negative zeigen nach dem Trocknen geringe Verziehungen, die man beachten muß, wenn man Präzisionsmessungen damit vornehmen will; für die heikelsten Arbeiten der industriellen Reproduktionstechnik ist diese minimale Verziehung ohne jedweden Einfluß, zumal wenn man die Glasplatten mit Eiweiß vorpräpariert.

In den sechziger und siebziger Jahren des vorigen Jahrhunderts war man auch bei astronomischen Messungen auf das nasse Kollodiumverfahren angewiesen, das heute bekanntlich nicht mehr hierfür verwendet wird. Rutherford brachte die Platte unmittelbar nach der Entwicklung und Fixierung auf den Meßtisch und maß sie nach dem Trocknen. Es ergab sich bei den mit Eiweiß vorpräparierten Platten eine Schrumpfung oder Verziehung von $\frac{1}{54706}$, im Maximum $\frac{1}{10107}$. Paschen fand im Jahre 1874 Kontraktionen von $\frac{1}{523}$ bis $\frac{1}{1856}$. Dagegen beobachteten H. C. Vogel und O. Lohse (1874) nur $\frac{1}{5080}$ für die Längeneinheit. H. W. Vogel[1]) fand bei kautschukierten oder albuminierten Platten mit Scherings Zelloidin-Kollodium $\frac{1}{6000}$; dicke Schichten, zähflüssige Kollodien $\frac{1}{4500}$. Starke Silberverstärkung fördert die Kontraktion. Bromsilber-Kollodiumplatten verhalten sich analog den nassen Kollodiumplatten.

Bromsilbergelatineplatten sind viel widerstandsfähiger gegen das Verziehen der Schichte, was bei Photogrammetrie und anderen messenden photographischen Verfahren von Wert ist.

1) Phot. Mitt. 1874. Bd. 11. S. 38.

## DREISSIGSTES KAPITEL.

# DIE STRUKTUR UND FEINHEIT DES SILBERKORNES BEI KOLLODIUMNEGATIVEN — AUFLÖSUNGSVERMÖGEN.

Ein photographisches Negativ, mag es wie immer hervorgerufen sein, erscheint im Mikroskop aus zahlreichen Silberkörnchen gebildet. Abb. 53 zeigt die mikroskopische Vergrößerung[1]) eines solchen

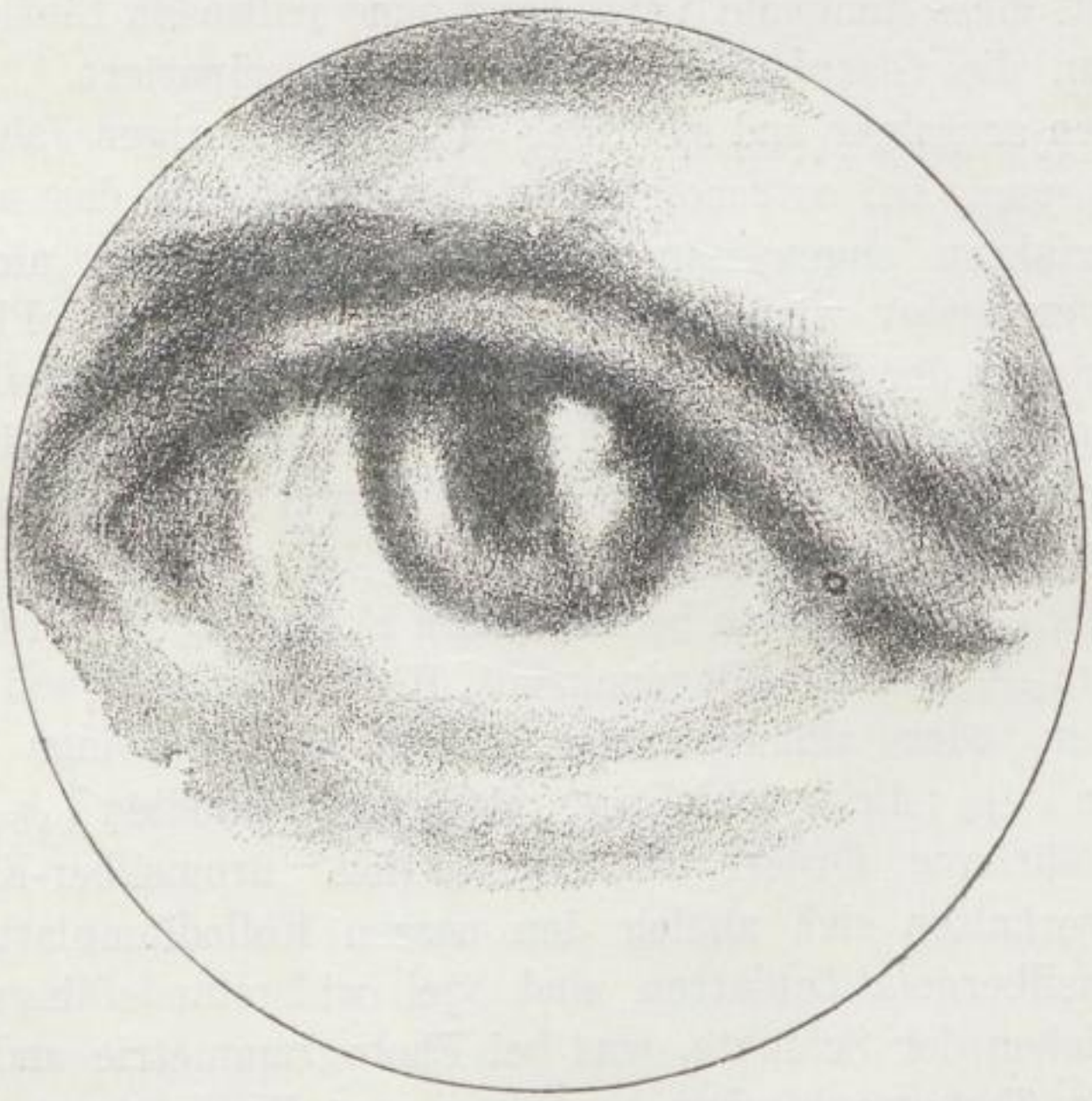

Abb. 53. Photographische Silber-Partikeln in einem Negativ.

mittels Entwicklung hergestellten Negatives auf nassen Kollodiumplatten, das die Aufnahme eines menschlichen Auges vorstellt.

Beim bloßen Betrachten von Kollodium-Negativen (nasses Verfahren), die mit starker (8 proz.) oder schwacher ($^1/_2$ proz.) Eisen-

1) Nach Stein, Das Licht im Dienste der Wissenschaft. 1877. S. 58.

vitriollösung entwickelt wurden, kann man den Unterschied wahrnehmen, wie Abb. 54 (schwacher Entwickler) und Abb. 55 (starker Entwickler) zeigt (nach einer Abb. von Rottier u. Waldack, Bull. de l'Assoc. Belge. Phot. 1879, S. 131). Diese Abbildungen zeigen allerdings extreme Fälle.

J. M. Eder machte zuerst genaue Messungen und fand in gewöhnlichen Kollodiumnegativen (nach dem nassen Verfahren mit 10 proz. Silberbad und 5 proz. Eisenvitriol hergestellt) unter dem

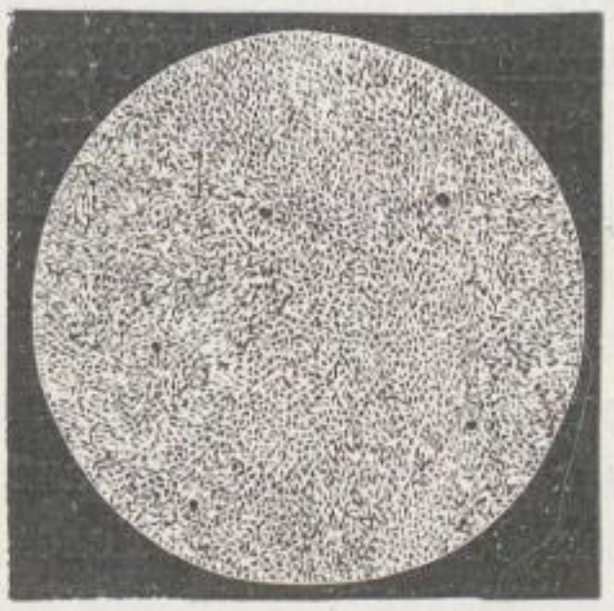

Abb. 54.

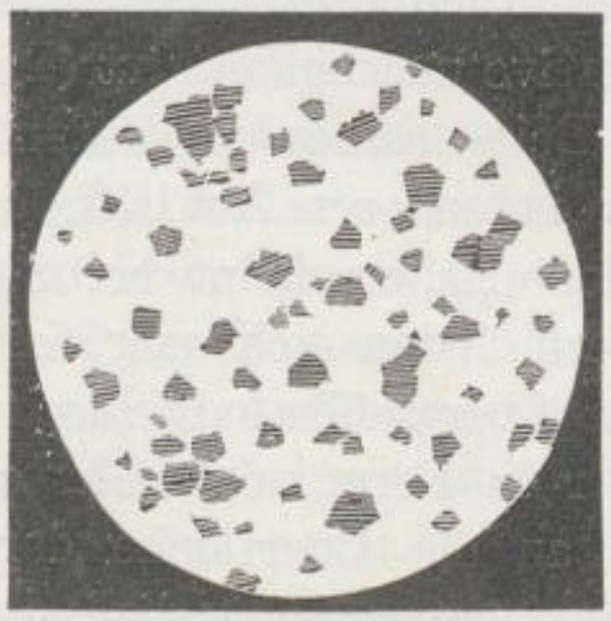

Abb. 55.

Fein- und grobkörnige Silber-Niederschläge.

Mikroskope die Größe der Silber-Partikeln von 0,0008 bis 0,0016 mm, im Durchschnitt zumeist von 0,001 mm.

In doppelt so lange mit Entwickler behandelten Negativen sind hauptsächlich Körner von 0,003 mm vorhanden. Negative mit 2prozentigem Eisenvitriol entwickelt, zeigen Körner von 0,0012 mm. Diese Ergebnisse seiner Messungen an nassen Kollodiumplatten hatte Eder im Jahre 1885 in der ersten Auflage seines „Handbuches", Band II, S. 27 veröffentlicht [1]). Sie wurden 1912 durch die Messungen von Frary und Woofeld [2]) bestätigt, allerdings ohne Bezugnahme auf Eders frühere Arbeiten.

---

1) Weitere neue Messungen über Struktur und Korngröße des Silberniederschlages in verschiedenen Gelatine- und Kollodium-Negativen veröffentlichte Eder, Wien („Camera", Zürich 1925, IV. Nr. 2).

2) Francis Frary und Guy Woofeld fanden bei nassen Kollodiumplatten mit normaler Eisenvitriolentwicklung Silberkörnchen von 0,002—0,003 mm; doppelt so starker Entwickler bei halber Belichtungszeit lieferte Körner von 0,05—0,09 mm. (Brit. Journ. Phot. 1912, S. 679; Jahrbuch für Photographie 1914, Seite 390.)

Die Größe des Silberkornes einer entwickelten nassen Kollodiumplatte variiert mit der Entwicklung und ist mit Pyrogallol-Entwickler stets etwas kleiner, als mit Eisenvitriolentwickler; z. B. mit Jodammonium-Kollodium und Pyro 0,0014 mm

Ähnlich sehen Negative auf Bromsilber-Kollodiumemulsion, sowie auf Bromsilbergelatineplatten, aus.

Jedoch ändert sich das Silberkorn sehr stark, je nach der Art der physikalischen Entwicklung (die ja im nassen Kollodiumverfahren angewandt wird), und andererseits je nach der Feinheit des ursprünglich in der sensiblen Schicht enthaltenen Bromsilberkornes. Bei den alkalisch entwickelten Negativen ist das Korn des fixierten Silberbildes ungefähr so groß, wie das Korn des Brom-, Chlorsilbers usw. war. Grobkörnige Emulsionen geben grobe Negative und umgekehrt (Eder, Handbuch II, 2. Aufl. 1897. S. 52).

Beim nassen Kollodiumverfahren baut sich das Silbernegativ aber in anderer Art auf: die halbtrockene Schichte des jodierten Kollodiums erscheint bei 300maliger Vergrößerung kornlos; beim Silbern bilden sich sehr feine Niederschläge von Jodsilber. Dann, beim Übergießen mit Eisenvitriollösung scheidet sich metallisches Silber in Form von mehr oder weniger feinen Körnchen aus, die sich an die Oberfläche der belichteten Jodsilberpartikelchen anlagern und zwar innerhalb der Kollodiumschichte. Unter dem Mikroskop erscheint dies wie ein Kristallisationsprozeß und die Körnchen wachsen durch gegenseitige Berührung.

Entscheidend für die Größe des Silberkornes ist die Reaktion des Entwicklers auf das Silberbad; manche Entwickler scheiden gröbere, andere feinere Silberniederschläge im Negativ ab.

Vergleicht man damit das Silberkorn der gebräuchlichen Bromsilbergelatine-Rapidplatten (0,002—0,004 mm), ferner der feinkörnigen „photomechanischen Bromsilbergelatineplatten“ (etwa 0,0015 mm), so ergibt sich eine günstige Feinkörnigkeit der nassen Kollodiumplatte, die aber von sorgfältig hergestelltem Bromsilberkollodium übertroffen werden kann, ebenso wie von den noch feinkörnigeren altmodischen Eiweißkollodium-Badeplatten mit schwachem alkalischem Entwickler.

Die Eigenschaft einer photographischen Platte, feine, nahe aneinander stehende Linien getrennt voneinander wiederzugeben, bezeichnet man als das Auflösungsvermögen einer Platte. Es ist groß, wenn die Silberhaloidkörner der Schichte sehr klein und gleichmäßig sind, ferner wenn die sensible Schichte sehr dünn ist,

---

gegen Eisenentwickler 0,00166; mit Jod-, Bromkadmiumkollodium wie 0,00106 gegen 0,00205 mm. — Besonders feines Korn gibt reines Jodammonium-Kollodium, gröberes Jodbrom-Kollodium mit Kadmium- und Zinksalzen. (Monpillard, Jahrb. f. Phot. 1908. S. 491). — Vergl. Lehmann u. Winzer, Phot. Ind. 1923, S. 591.

was bei der nassen Kollodiumplatte der Fall ist. Fein- und grobkörnige Gemische, wie sie in rapiden Bromsilberemulsionen vorkommen, besitzen ein geringeres Auflösungsvermögen zufolge Lichtzerstreuung. Deshalb geben die gleichmäßig feinen nassen Kollodiumschichten, oder Bromsilberkollodien, insbesondere Taupenots Eiweißplatten, sehr gute Auflösung, besser als Gelatineemulsionen.

Die auflösende Kraft der nassen Kollodiumplatte und der photomechanischen Bromsilbergelatineplatten bestimmte E. Demichel mittels eines genauen Test-Objektes, das aus einer Anzahl von feinen konvergenten Linien bestand. Es wurden die Zahlen der pro 1 Zoll aufgelösten Linien bestimmt. Die nasse Kollodiumplatte steht mit 450 aufgelösten Linien obenan, das Kodalinpapier der Kodak-Co. (Negativbromsilbergelatinepapier für Photolithographie) mit 160 Linien und der Eastman-Prozeßfilm (photomechanische Platte) zeigte nur die Auflösung von 140 Linien. (Procédé. 1925, S. 56; Kodak monthly Abstract Bull. 1925, S. 691).

Dies stimmt mit der praktischen Erfahrung überein, daß die nasse Kollodiumplatte an Auflösungsvermögen feinster, dicht nebeneinanderstehender Punkte und Linien unübertroffen ist; übrigens verhalten sich Bromsilberkollodien oder Chlorsilbergelatine mit Ferrooxalat-Entwickler gleichfalls sehr günstig.

Wenn die fixierten Negative durch Behandlung mit Eisenvitriol und Silbernitrat verstärkt werden, so wachsen nach den Messungen Eders die Dimensionen auf das zwei- bis dreifache; die Körner sehen dann mehr zackig aus.

Schleierige Kollodiumnegative zeigen nach Girard zerstreute Silberkörner sogar von 0,02 Durchmesser[1]).

Mit freiem Auge erkennt man keinen Unterschied bezüglich der Textur und des Kornes der Kollodiumnegative, wenn sie mit Eisenvitriol, Pyrogallussäure oder Gallussäure hervorgerufen worden sind. Untersucht man aber diese Bilder mittels des Mikroskopes, so erkennt man, daß die mit Eisenvitriol entwickelten Bilder körniger sind, als jene, welche man mit Pyrogallussäure hervorgerufen hat, und daß Gallussäure eine noch feinere Textur gibt[2]).

---

1) Phot. News. 1877. S. 34. Phot. Mitt. Bd. 13, S. 226.

2) Diese Tatsachen ergaben sich aus einer Diskussion zwischen Higley, Bockelt und Dawson in der photogr. Gesellschaft North London 1864 (Horns Photogr. Journ. Bd. 23, S. 47). Eder konnte dies bestätigen.

Gewisse alkälisch entwickelte Badkollodiumtrockenplatten (z. B. Taupenot-Eiweißkollodiumplatten) geben eine überraschende Feinheit des Kornes, welche bei einer mehrhundertfachen Vergrößerung kaum meßbar ist. Dieselben Platten, sauer (mit Silbernitrat und Eisenvitriol) entwickelt, geben viel größere Silberpartikelchen in obiger Art.

Interessant ist die Einwirkung des Silberverstärkers (Silbernitrat und Eisenvitriol oder Pyrogallol) auf alkalisch entwickelte Kollodiumtrockenplatten. Es werden alle, bis zu einem gewissen Grade auch die nicht belichteten Stellen mit Silber-Partikeln bedeckt. Die Zahl derselben wächst mit der Zeit der Entwicklung und außerdem vergrößert sich jedes Teilchen immer mehr, so daß es den zwei- bis dreifachen Durchmesser annimmt. Also wird das ganze Negativ vergröbert.

Bei Auskopierprozessen mit Silbersalzen, bei welchen keinerlei Hervorrufung erfolgt, sind die Silberniederschläge viel feinkörniger als Entwicklungsnegative.

Die Schwärzung einer photographischen Platte wird durch den Logarithmus ihrer Undurchsichtigkeit ausgedrückt. Wird das Licht beim Durchgang durch die geschwärzte Platte auf $^1/_{10}$ geschwächt, so ergibt sich darnach die Schwärzung $= 1$; dies entspricht der mittleren Schwärzung eines kräftigen Negatives. Dies Schwärzung 100 wird bei Bromsilbergelatine (Porträtnegativen usw.) bewirkt mit 0,011 g metallischem Silber pro 100 Quadratzentimeter; bei nassen Kollodiumplatten (Eisen-Entwickler) mit 0,0007 g Silber; bei feinkörnigen Bromsilber- oder Chlorsilbergelatinediapositivplatten mit 0,005 bis 0,006 g Silber pro 100 Quadratzentimeter. — Es ist eben die „Deckkraft“ der verschiedenartigen Silberniederschläge eine verschiedene; das mit Pyrogallol entwickelte Silberbild besitzt eine größere Deckkraft als das mit Eisensalzen entwickelte. — Stärkere und schwächere Schwärzung hängt annähernd proportional mit der Menge des Silberniederschlages zusammen. Die maximale Schwärzung der dichtesten Stellen eines Porträtnegatives besitzt ungefähr die Schwärzung 1,5, bei sehr kräftigen Negativen an den dichtesten Stellen die Schwärzung 2, selten mehr, außer wenn die Negative verstärkt wurden. — Die Dichte des zulässigen Schleiers bei Negativen ist 0,2. Diapositive und Projektionsbilder sollen glasklar sein.

# EINUNDDREISSIGSTES KAPITEL.

## DUNKLE POSITIVE KOLLODIUMBILDER AUF HELLEM GRUNDE KOLLODIUM-TRANSPORT-BILDER. EBURNEUMBILDER USW.

Literatur:

Morgan, Phot. News. 1879. S. 256. — Phot. News. 1879. S. 258. — Phot. Archiv. 1879. S. 1, 14, 61, 94. — Taylor, Manual of photographic Chemistry. 1883. S. 307. — Liesegang, Das Kollodiumverfahren. 1884. — Bachrich, Phot. Korresp. 1865. S. 34.

Dunkle positive Kollodiumbilder (Diapositive) können auf einem weißen Grunde sehr zarte Bilder geben, welche in den sechziger Jahren in der Praxis dargestellt wurden. Selten trug man die Kollodiumschicht direkt auf die definitive Unterlage auf, sondern zog vor, sie auf Glas herzustellen und dann zu übertragen.

### I. Kollodium-Transportbilder.

Unter Kollodium-Transportbildern (englisch „Kollodium-Transfers“) versteht man Kollodiumpositive von dunkler Farbe auf weißem Papier; hierzu wird zuerst ein positives Bild auf Glas hergestellt und dann auf Papier übertragen.

Diese Bilder hat der Franzose Moitessier im Jahre 1856 zuerst eingeführt[1]); sie wurden von Belloc[2]) 1858 wieder empfohlen und durch Disdéri, der sich in ihrer Anfertigung eine besondere Geschicklichkeit erwarb, fanden sie Verbreitung um das Jahr 1864[3]). Disdéri übertrug Kollodiumpositive auf weißes Glanzpapier und nannte dies „Porzellan-Photographie“. Zum Zwecke der Vergrößerung tauchten diese Bilder 1879 wieder in England auf[4]), verschwanden aber dann gänzlich.

Es handelt sich hierbei im Wesentlichen darum, in der Kamera nach einem gewöhnlichen Negative ein vergrößertes Bild aufzunehmen, dieses in Gold-, Platin-, Palladiumbädern usw. zu färben und dann auf weißes Papier zu übertragen.

---

1) La Lumière. 1856. S. 157, 186 und 190. Horns Phot. Journ. Bd. 7, S. 5, 71, 78 und 80. Kreutzers Jahrber. f. Phot. 1856. S. 57. — Auch Caron, Cassagne u. a. beschrieben im selben Jahre ähnliche Prozesse.

2) Belloc, Compendium des quatre branches de la Phot. 1858. S. 292.

3) Phot. Korresp. 1865. S. 4 und 34.

4) Phot. News. 1879. S. 258. — Stuart, Phot. News. 1878. S. 192. Jabez Hughes, Phot. Archiv. 1879. S. 2.

Das zur Aufnahme dienende Glas kann mit Wachs eingerieben sein, wird beim gewöhnlichen nassen Kollodiumverfahren kollodioniert, gesilbert und nach einem Negativ exponiert, so daß auf der Glasplatte ein Diapositiv entsteht.

Als Entwickler wird Pyrogallol verwendet und Morgan[1]), Taylor[2]) u. a. empfehlen folgende Vorschrift: 10 T. Pyrogallol, 6 T. Zitronensäure, 96 T. Eisessig und 1000 T. Wasser.

Die Art des Pyro-Entwicklers beeinflußt die Farbe der Bilder; bei Benutzung von Essigsäure ist die Färbung bräunlich, mit Zitronensäure und Weinsäure blauschwarz, wonach man das Verhältnis ändern kann.

Fixiert wird in Fixiernatron. Zyankalium gibt leicht eine zu helle Färbung, ist aber geeignet einen leichten Schleier wegzunehmen (s. S. 112).

Meistens ist die Färbung nach dem Fixieren eine angenehme. Man kann aber die Bilder dann noch färben: a) Mit neutralem Chlorgold (1:100) wird der Ton brillant bläulich. Bilder, welche nach dem Entwickeln rotbraun waren, werden purpurfarbig, ähnlich Eiweißbildern. Ein anderes Bad ist das Rhodangoldbad. b) Mit Palladiumchlorid (1 : 100) werden die Schatten tiefschwarz, die Halbtöne perlgrau. c) Mit Quecksilberchlorid (1:100 nebst etwas Salzsäure) und darauffolgendes Baden in Fixiernatron (Moitessier, Belloc) schwaiz: jedoch ist diese Färbung nicht so sicher haltbar wie die beiden vorigen. d) Mit Quecksilberchlorid und darauffolgendes Bedecken mit einer Lösung von Zyankalium gesättigt mit Silber oder Fixiernatron gesättigt mit Silber[3]).

Das Bild wird nach dem Waschen noch feucht auf Papier (z. B. Übertragungspapier, wie für Pigmentverfahren) übertragen.

Die auf diese Weise hergestellten Vergrößerungen wurden oft mit Ölfarbe oder mit Kreide und Bleistift übermalt[4]).

Auf dieselbe Weise können auch Bilder auf Elfenbein für Miniaturbilder oder Leinwand aufgenommen werden.

A. Martin gab diese Übertragung auf Holz, Kupfer usw. als Vorlage für Holzschneider usw. schonim Juli 1853 vor der Pariser Akademie der Wissenschaften bekannt.

### II. Diapositive auf Opalglas oder Glimmer.

Bilder (Diapositive) auf Milchglas oder Opalglas wurden früher mittels der nassen Kollodiumplatten erzeugt und — wie oben erwähnt — gefärbt. Diese Bilder erscheinen sowohl in auffallendem als auch in durchfallendem Lichte positiv[5]).

---

1) Phot. News. 1879. S. 256.

2) Taylors Manual of Photographic Chemistry. 1883. S. 309.

3) Dieser Prozeß wurde von Ad. Martin in Paris als Färbungsmethode für Transparentbilder in der Absicht empfohlen, auf der Bildfläche durch Doppelzersetzung pulveriges metallisches Silber auszuscheiden, wodurch die Zeichnung schwarz wurde: 100 T. Wasser, 2½ T. Zyankalium, 0,4 T. Silbernitrat (Ad. Martin in einer von ihm bald nach Erfindung des Kollodiumverfahrens herausgegebenen Broschüre über direkte Positive. Barreswil und Davanne, Phot. Chemie. 1863. S. 245).

4) Vgl. Liesegang, Die Kollodiumverfahren. 1884. S. 175. Taylor, Manual of photographic Chemistry. 1883. S. 313.

5) Mabley erhielt am 9. Nov. 1852 ein englisches Patent, um Glas oder transparente oder halbtransparente Medien mittels Kollodium zu Fensterornamenten

Für kleine Porträte in Broschen und Armbändern usw. bediente man sich auch des Glimmers (statt Glases) für direkte Kollodiumpositive [1]).

### III. Eburneumprozeß.

Der Eburneumprozeß, welcher von F. M. Burgess in Norwich im Jahre 1865 erfunden wurde[2]), besteht darin, daß ein Diapositiv auf Kollodium hergestellt und dann mit einer Mischung von Gelatine, Glyzerin und Zinkoxyd bedeckt wird. Dadurch entstehen Bilder, welche den Photographien auf Elfenbein oder Opalglas ähnlich und äußerst zart sind. Das Halbdurchsichtige dieser Täfelchen bringt eine reizende Transparenz des Bildes hervor.

Entwickelt und fixiert wird wie beim Kollodium-Transport-Verfahren (S. 167).

Gefärbt können die Bilder werden mit Chlorgoldnatrium (1:60).

Das Eburneumpräparat wird nach Burgess[2]) in folgenden Verhältnissen dargestellt:

| | |
|---|---|
| Farblose Gelatine . . . . . | 100 g, |
| Wasser. . . . . | 400 g, |
| Glyzerin . . . . . | 10 g, |
| Zinkoxyd. . . . . | 20 g. |

Das Zinkoxyd wird mit der Gelatine und etwas Wasser in einem Mörser gehörig zerrieben und dann mit der warmen Gelatine gemischt. Man hält das Präparat etwa 6 bis 8 Stunden warm, damit sich die gröberen Teile des Zinkoxyds absetzen können. Nachdem dies geschehen, läßt man kalt werden, hebt die Masse aus dem Gefäß und schneidet den unteren Teil weg, wodurch die groben Teile entfernt werden.

Die weiße Substanz wird vor dem Gebrauche bei 32 Grad C geschmolzen, auf Glasplatten gegossen, nach dem Trocknen mit Kollodium begossen und abgehoben.

In Wasserfarben ausgeführt sind sie von Elfenbein-Miniaturen schwer zu unterscheiden.

In neuerer Zeit wurden die Kollodium-Eburneumbilder durch ähnliche Pigmentbilder ersetzt.

### IV. Albaprozeß.

Hierher gehören auch die Albaplatten, welche dünne, weiß überzogene Glasplatten [3]) sind, auf denen ein positives Kollodiumbild sich befindet.

Gegenwärtig werden die Bilder auf Albaplatten nicht mittels des nassen Kollodiumverfahrens kopiert, sondern mit Chlorsilberkollodium oder Pigmentpapier.

---

zu verarbeiten; ferner Josef Glover und John Bold am 20. Febr. 1857 ein englisches Patent für die Herstellung von Photographien auf Opalglas oder emailliertem Metall. Sie arbeiteten mit gewöhnlichem, sehr klar arbeitendem Jodbromkollodium, exponierten in der Kamera und entwickelten mit Eisenvitriol. Nach dem Fixieren behandelten sie mit Quecksilberchlorid, dann mit verdünntem Ammoniak oder Fixiernatron, um eine braune oder schwarze Farbe zu bewirken (Abridgements of Specific. relating to Phot.).

1) Humphrey, Horns Phot. Journ. 1856. Bd. 5, S. 64.

2) Phot. Notes. 1865. Phot. Archiv. 1865. S. 185; 1868. S. 163 und 225; 1869. S. 7. Phot. Mitt. Bd. 2, S. 32; Bd. 5, S. 166.

3) Patent von Risse (Deutsches R.-P. 8604) (Phot. Korresp. 1880. S. 70. Phot. Mitt. Bd. 16, S. 314. Patentbl. 1880. Nr. 6). — Ferner Phot. Archiv. 1876. S. 127.

## ZWEIUNDDREISSIGSTES KAPITEL.

# HELLE BILDER AUF DUNKLEM GRUNDE. DIREKTE POSITIVE IN DER KAMERA. PANNOTYPIE. FERROTYPIE.

Literatur für direkte Glaspositive und Bilder auf Wachsleinwand (Pannotypie) usw.

Barreswil und Davanne, Anwendung der Chemie auf die Photographie. Deutsch 1860. (Desgleichen andere Auflagen dieses Werkes). — Bertsch, Photographie sur verre. 1852. — Godard, ABC de la Photographie. 1854. — Le Gray, Photographie. 1854. — Belloc, Compendium des quatre branches de la Photographie. 1858. — Weiske, Handbuch des Pannotypisten. 1859. — Krüger, Vademekum des praktischen Photographen. 1859. — Heinlein, Photographikon. 1864. — Burgess, The Photograph and Ambrotype Manual. 1858. — Hardwich, Manual der photographischen Chemie. 1863; ebenso die englischen Ausgaben. — Towler, The Silver Sunbeam. 1864. — Brebisson, Traité complet de photographie sur collodion. 1855. — Bride, L'Amateur photographe. 1862. — Humphrey, A practical manual of the collodionprocess. 1857. — Krause, Das Ganze der Pannotypie. 1858. — Leborgne, Photographie. 1853. — Myalls, ABC der Photographie. 1860. — Löcherer, Die Darstellung direkt positiver Lichtbilder auf Glas und Wachsleinwand. 1857.

### Direkte Positive auf Glas.

Betrachtet man ein sehr kurz belichtetes[1]), ganz schleierloses und nicht zu lang entwickeltes Negativ (d. h. in der Durchsicht negatives Bild) in der Aufsicht, so erscheint das Bild positiv. Dies tritt am deutlichsten hervor, wenn das Silber des Bildes von sehr heller Farbe ist und man die Glasplatte über einen schwarzen Grund hält.

Da diese Bilder, wie erwähnt, in der Durchsicht als schwache negative Bilder, in der Aufsicht aber als positive erscheinen, so nannte man sie vor etwa 70 Jahren Ambrotypen, seltener Amphitypen und Amphipositive nach dem griechischen amphi (lateinisch amb) = beide, von beiden Seiten, mitunter Melainotypen, vom griechischen melas = schwarz. Sie wurden

1) Ein Viertel der Zeit für ein Negativ.

in der Mitte der fünfziger Jahre als Konkurrenz für Daguerreotypie erzeugt, gewannen aber keine Bedeutung.

Das Kollodium war jenes, wie für Ferrotypien, nämlich sehr schleierlos arbeitend.

Durch Behandlung mit Quecksilberchlorid-Lösung[1]) oder sogen. Alabasterflüssigkeit[2]) treten die Weißen besser hervor (wie schon Archer angab), weil sich Quecksilberchlorür niederschlägt; jedoch macht diese Färbung die Bilder eigentümlich kalt und mit der Zeit vergilben die Weißen und werden schmutzig, weshalb schon Godard 1854, Hardwich[3]) u. a. die Quecksilberfärbung verwarfen.

Die Rückseite des Glasbildes wurde mit schwarzem Papier[4]), Leinwand, Sammet (schwarz oder violett) oder schwarzem Lack[5]) überzogen, indem man letzteren mittels eines Dachshaarpinsels auf der Kollodiumfläche aufträgt, oder auch auf der Glasseite, wonach aber dann die Bildseite durch einen klaren Negativlack geschützt werden mußte. — Mitunter wurden die Bilder mit Staubfarben koloriert.

Die Zerbrechlichkeit der Positive auf Glas veranlaßte die Einführung der Bilder auf Wachsleinwand (Pannotypie) und schwarz lackierten Eisenplatten (Ferrotypie, Melainotypie).

### Direkte Positive auf Wachsleinwand (Pannotypie) usw.

Die Pannotypie — vom lateinischen pannus, Tuch[6]) — wurde 1853 von der Firma Wulff & Co. in Paris der französischen Akademie der Wissenschaften vorgelegt und im August 1853 versandte sie ein Zirkular, worin sie ihr Verfahren gegen den Preis von 100 Franken zu lehren sich erbot[7]). Wulff übertrug die Kollodiumhäutchen („Negative") auf Wachsleinwand[8]).

---

1) 20 T. Quecksilberchlorid, 500 T. Wasser, 5 T. Salzsäure (Bertsch).

2) Die Alabasterflüssigkeit besteht aus: 2 T. Eisenvitriol, 5 T. Quecksilberchlorid, 1½ T. Kochsalz und 100 T. Wasser (Liesegang, Phot. Archiv. 1860. S. 133).

3) Hardwich, Manual d. phot. Chemie. 1863. S. 155.

4) Bertsch, Le Gray u. a.

5) Z. B. 100 T. Terpentinöl, 20 T. Asphalt, 4 T. weißes Wachs, 1 bis 2 T. Lampenschwarz (Brebisson, Horns Phot. Journ. 1854. Bd. 1, S. 95); oder 3 T. Kautschuk, 200 T. Asphalt in 500 T. Petroleumbenzin unter Erwärmen gelöst (Hardwich). Kautschuk verhindert das Rissigwerden des Lackes. Oder 1 T. Kanadabalsam, 4 T. Asphalt, 4 T. Chloroform (Towler). Das Häutchen muß vor dem Lackieren mit einer Gummilösung überzogen werden. Sobald die Gummischicht trocken ist, gießt man den Firnis auf. Ohne Gummiüberzug würde der Asphalt das Häutchen durchdringen und dem Bilde einen grauen Ton geben.

6) Der von Truchelut vorgeschlagene Name Linotypie (La Lumière. 1855. S. 52) war niemals gebräuchlich.

7) Horns Phot. Journ. 1854. Bd. 1, S. 76. Liesegang, Die Kollodiumverfahren. 1884. S. 10.

8) Gayetty (Horns Phot. Journ. 1854. Bd. 1, S. 59), Girod (Horns Phot. Journ. 1855. Bd. 2, S. 96) u. a. gossen das Kollodium direkt auf die Wachs-

Um das Kollodiumbild vom Glase abzulösen, wird die Platte in verdünnte Säure (Schwefelsäure 1:20, Essigsäure 1 : 6 oder sehr verdünnte warme Salpetersäure) getaucht [1]) und dann mit gewissen Kunstgriffen durch Anpressen auf schwarze Wachsleinwand übertragen [2]).

Ähnlich ist die Übertragung auf Leder, Papier [3]), schwarz lackiertes Blech [4]) usw. — Kloen und Jones erzeugten die Bilder auf schwarzem Papiermaché [5]).

Die direkten Kollodiumpositive wurden niemals gerne von den Photographen angewendet, weil man lieber ein schönes Negativ erzeugte, um damit eine beliebige Anzahl Positive auf Papier zu erhalten.

Die Pannotypien wurden nur in der Zeit von ungefähr 1855 bis vielleicht 1862 namentlich von Wanderphotographen erzeugt.

## Die Ferrotypie.

Literatur für die Ferrotypie.

TheFerrotypers Guide, by an active Ferrotyper. Scovill Manufacturing Company. New York. 1883. — Montalti, Procédé pratique de Ferrotypie. 1881. — Estabrooke, The Ferrotype and how to make it. New York. 1883. — Heighway, The Ferrotype, Photographic News. 1881. S. 29 u. ff. — Trask, Der praktische Ferrotypist. Photographisches Archiv. 1873. S. 12 u. ff. (nach dem Englischen: Trask, The practical Ferrotyper); das in Liesegangs Verlag erschienene Büchlein „Ferrotypie. Von einem amerikanischen Ferrotypisten" ist größtenteils ein Abdruck obiger englischer Werke. — Monckhoven, Nouveau procédé de Phot. sur plaque de fer. 1858; deutsch. Phot. Archiv. 1874. S. 169.

Bei der Herstellung direkter Positive in der Kamera verdrängte allmählich die schwarz lackierte Eisenplatte die anderen Stoffe. Anfangs nannte man Kollodiumbilder auf schwarzem Eisenblech

---

leinwand auf und silberten. Dies war unpraktischer, als das Wulffsche Übertragungsverfahren.

1) Man kann die Schicht an den vier Rändern zuvor einschneiden.

2) Weiske preßte das bis zum beginnenden Dampfen erwärmte Wachstuch auf die feuchte Kollodiumschicht. — Oder man übertrug das Bild zuerst auf Fließpapier, dann erst auf Wachsleinwand (Wulff u. a.). — Oder man übergießt das getrocknete Kollodiumbild mit Spiritus, legt die Wachsleinwand darauf, preßt an und läßt trocknen (Sire, Brun und Chapelle, Dinglers Polytechn. Journ. Bd. 138, S. 109; aus Compt. rend.).

3) Solches Papier wird mittels Asphalt, Terpentin, gekochtem Leinöl, Kautschuk und Benzin hergestellt (Towler a. a. O.). — Zaffar erzeugte Kollodiumpositive auf im Lichte geschwärztem photographischen Papier (Phot. News. Bd. 5, S. 46. Kreutzers Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 4, S. 175.

4) Gaudin löste das Kollodiumhäutchen in Wasser ab und fing es unter Wasser auf schwarz lackiertem Eisen- oder Kupferblech auf (Horns Phot. Journ. 1855. Bd. 3, S. 75).

5) Englisches Patent vom 5. Dez. 1856 (Abridgements of Specifications relating to Phot. 1861. S. 76).

Melainotypen[1]), bezeichnete aber schon zu Ende der fünfziger oder Anfang der sechziger Jahre hauptsächlich die Bilder auf Eisenblech damit oder wählte den gegenwärtig allgemein üblichen Namen Ferrotypen[2]).

Die „Melainotypen" auf Blech wurden zuerst von Hamilton L. Smith in Nordamerika beschrieben und von ihm und Griswold in Peekskill im Staate New York eingeführt[3]). Ersterer nahm ein Patent und überzog nach demselben eine Metallplatte mit einer eingekochten Mischung von 57 Teilen Asphalt und 1000 Teilen Leinöl nebst Umbra oder Lampenschwarz; darauf wurde ein Kollodiumbild erzeugt.

Das Smithsche Patent erwarb Peter Neff im Jahre 1857, welcher die Fabrikation der Platten bis 1863 betrieb; im selben Jahre begann Griswold die Fabrikation. Es wurden die Platten Ferrotyp-, Melainotyp-[4]), Adamantean-[5]), Phönix-[6]), Exzelsior-, Unionplatten usw. genannt.

Seit 1870 kamen neben den schwarz lackierten (asphaltierten) Eisenplatten auch solche von schokoladebraunem Überzug in den Handel, worauf Hedden 1870 ein amerikanisches Patent nahm[7]). Diese fanden sehr günstige Aufnahme bei den Ferrotypisten, da sie den Bildern mehr Wärme und Leben verleihen als das kalte Schwarz.

Die Ferrotypplatten verderben das Silberbad nicht, wenn sie gut lackiert sind; das freiliegende Metall an den Kanten schadet nicht, dagegen ruinieren rostige Eisenplatten bald das Silberbad.

---

1) Von dem griechischen *μέλας* = schwarz.

2) Vom lateinischen ferrum = Eisen.

3) Liesegang, Die Ferrotypie. S. 14. Humphreys Journ. 1856. Bd. 8, S. 98. Kreutzers Jahrber. Phot. 1856. S. 117.

4) Von Smith sowie von Neff so genannt.

5) Von Hedden, Dean und Emerson in Worcester (Massachussetts) auf den Markt gebracht.

6) Hedden trat 1867 aus dem in voriger Note erwähnten Kompagnie-Geschäft aus und begann die Fabrikation der Phönixplatten.

7) Smith (a. a. O.) kochte 57 T. Asphalt mit 1000 T. Leinöl und der nötigen Menge Lampenschwarz oder Umbra. Die damit lackierte Eisenblechplatte wurde dann im Lackierofen erhitzt. bis der Firnis fest geworden, dann zum zweiten Male überzogen, wieder erhitzt und zum Schluß mit Polierpulver poliert. — Zum Ausbessern der Ferrotypplatten kann eine Lösung von 1 T. Kanadabalsam, 4 T. Asphalt und 4 T. Chloroform dienen (Gage, Kreutzers Zeitschr. f. Phot. 1861. III. S. 133. Humphreys Journ. Bd. 11, S. 322).

Zur Herstellung von Ferrotypen dienten Spezialkollodien, die ganz klar arbeiten mußten:

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| Alkohol . . . . . | 240 T. | 480 T. | 500 ccm |
| Äther . . . . . | 240 „ | 480 „ | 500 „ |
| Jodammonium . . . . . | 4 „ | 6 „ | 10 g |
| Jodkadmium . . . . . | 2 „ | 6 „ | — |
| Bromkadmium . . . . . | 2 „ | 5 „ | 2½ g |
| Kollodiumwolle . . . . . | 6—8 „ | 5—10 „ | 10 g |

I. Estabrookes Ferrotypkollodium. Damit fast identisch ist die Vorschrift, welche in Liesegangs „Ferrotypie“ aufgenommen ist, nur ist in letzterer mehr Äther und weniger Alkohol vorgeschrieben (300 : 180). II. Trasks Ferrotypkollodium. III. Monckhovens Kollodium für direkte positive Bilder in der Kamera.

Je älter das Kollodium, desto besser ist es im allgemeinen.

Die Ferrotypplatte wird in derselben Weise, wie wir es gelegentlich des nassen Kollodiumverfahrens beschrieben haben, kollodioniert, gesilbert und entwickelt.

Als Entwickler dienen Eisenlösungen, welche das Bild sehr zart und mit heller Farbe herausbringen; sie haben folgende Zusammensetzung:

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| Eisenvitriol . . . . . | 1 T. | 13 g | 6 g | 2½ g |
| Wasser . . . . . | 16 „ | 420 g | 100 ccm | 100 ccm |
| Essigsäure . . . . . | 1 „ | — | 8 „ | 2 „ |
| Alkohol . . . . . | 1 „ | 22 g | 6 „ | 3 „ |
| Salpetersäure . . . . . | — | 22 Tropfen | — | 5 Tropf. |
| Kalisalpeter . . . . . | — | — | 1 g | 1 g |

I. ist ein in Amerika und England sehr gebräuchliches Rezept (Trask, Estabrooke, Heighway). II. Kleffels Entwickler, welcher helleres Silber reduziert[1]). III. Monckhovens Entwickler für mattweißes Silber. IV. Monckhovens Entwickler für glänzende metallisch weiße Niederschläge; zu dem Entwickler IV werden vor dem Gebrauche auf obiges Quantum 1 ccm Silbernitratbad zugesetzt[2]). — Zusatz von etwas Schwefelsäure zu

1) Kleffels Handbuch der prakt. Phot. 1880. S. 398.
2) Monckhovens Traité général de Phot. 1880. S. 71.

einem der Entwickler macht die Farbe des Silberniederschlages weißer.

Sehr schöne Resultate liefert eine Mischung von altem, schon einmal gebrauchtem Entwickler mit frischem. Zu diesem Zwecke fängt man den von der Platte während des Entwickelns abfließenden Entwickler in einer Schale auf und filtriert ihn dann vor dem neuerlichen Gebrauche durch Papier oder Baumwolle; man mischt dann 2 Teile alten Entwickler mit 1 Teil neuen. Für zu lange Expositionen nimmt man mehr vom alten Entwickler, im entgegengesetzten Falle verfährt man umgekehrt.

Die Bäder mit Salpeter oder Salpetersäure geben weißes Silber, sind aber geneigt, dem reduzierten Silber einen metallischen Glanz zu geben, welcher den Ferrotypen einige Ähnlichkeit mit den Daguerreotypbildern verleiht, was jedoch mitunter mangelhaft erscheint.

Die Entwicklung der Ferrotypen beurteilt man in der Daraufsicht.

Als Fixationsmittel dient Zyankalium, welches das Bild brillanter und reiner weiß als Fixiernatron[1]) macht. — Die Bilder erscheinen dann im auffallenden (reflektierten) Lichte hell auf schwarzem Grunde.

Ein zu lange entwickeltes Ferrotyp erscheint nach dem Fixieren monoton. Man übergießt es dann mit Zyankalium, dem etwas Jodtinktur zugesetzt wurde (vgl. S. 126); dadurch werden die Schatten klar und treten kräftig hervor.

Durch Behandeln mit Quecksilberchlorid kann man schöne Weißen erhalten; es gilt hier alles, was auf Seite 114 und 171 darüber erwähnt ist.

Das fixierte Bild wird mit Brunnenwasser gut gewaschen, schließlich mit destilliertem Wasser oder Regenwasser gut abgespült[2]), getrocknet und lackiert.

Als Lack dient zumeist Benzinfirnis aus 120 g gepulvertem und getrocknetem Dammarharz in 1 Liter Benzin. Die Platte braucht nicht erwärmt zu werden, soll aber ganz trocken sein.

Man hat auch vorgeschlagen dem Firnis etwas Fuchsin oder

---

1) Wenn man mit Fixiernatron fixiert, taucht man das Bild zuvor in schwaches Salzwasser; die Weißen werden dadurch schöner.

2) Hartes Wasser hinterläßt nach dem Eintrocknen weiße Flecken und zwar infolge der zurückbleibenden Kalksalze.

Anilinviolett zuzusetzen, um den gelblichen Stich der Lichter zu vermeiden [1]).

Ferrotypen können z. B. mit Karmin und Fleischfarbe (Staubfarbe) koloriert werden. Man braucht einige sehr feine weiche Pinsel zum Auftragen der Farbe auf die Kollodiumschicht. Hierauf stäubt man mittels eines großen Pinsels die überschüssige Farbe ab. Man kann auch mit Wasserfarben kolorieren, wenn man die Ferrotypen vor dem Trocknen mit einer dünnen Gummilösung übergießt. Hierauf wird gefirnißt.

Als Apparate zur Aufnahme von Ferrotypien dienen meistens sog. Multiplikator—Apparate. Man erhält dadurch mit einer Exposition mehrere Bilder.

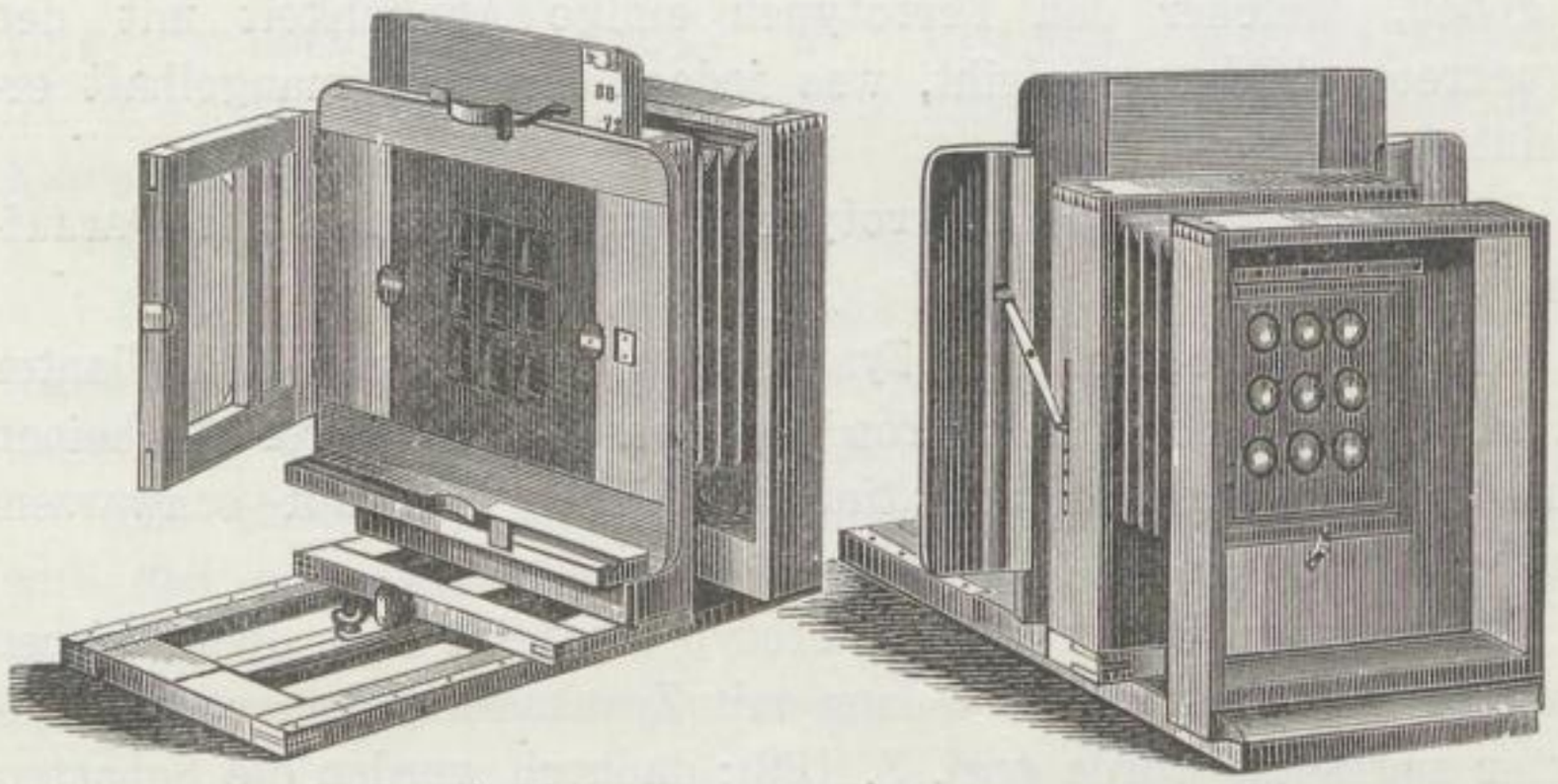

Abb. 56. Abb. 57.

Amerikanische Ferrotyp-Kamera.

In Abb. 56 und 57 ist eine in den achtziger Jahren viel verwendete amerikanische Ferrotyp-Kamera mit neun auf einer Metallplatte befestigten Objektiven, ausziehbarer Balgkamera und Vorrichtung zum Verschieben der Kassette abgebildet.

Die Ferrotypen werden meistens in ganz kleinem, sog. Bijou-Formate (englisch „gems“) von ungefähr $2 \times 2^1/_2$ cm, oder auch in dem etwas größeren Viktoria- oder Elisabeth-Formate von $2^3/_4 \times 4^3/_4$ cm bis $4 \times 5$ cm Bildgröße aufgenommen; wozu in Amerika noch oft die „Imperial Card“ oder das „Kabinet“ von noch größeren Dimensionen kommt. Die Apparate waren dann häufig so eingerichtet, daß man z. B. neun „Viktoriaporträte“ auf

1) Phot. Archiv. 1878. S. 20.

einmal auf Platten von 127×178 mm aufnehmen konnte oder 36 Bijouporträte nach viermaliger Kassettenverschiebung.

Werden die Ferrotypen wie gewöhnlich mit Objektiv und Kamera aufgenommen, so erscheint das Bild verkehrt (das Rechte nach links gekehrt), ähnlich wie dies bei Daguerreotypen der Fall ist. Man muß dann mittels Spiegeln oder Prismen das Bild umkehren (Abbildung 58). Meistens wurde dieser Umstand nicht berücksichtigt.

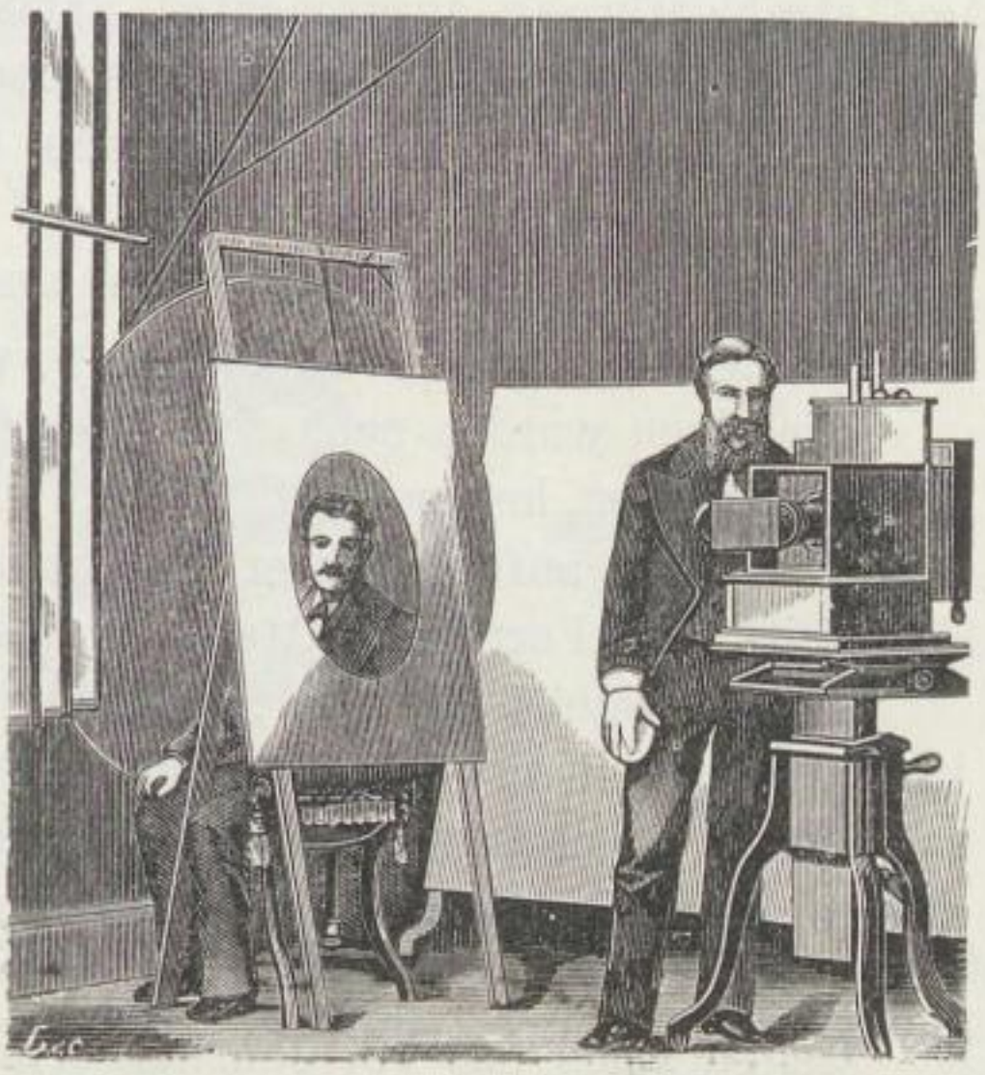

Abb. 58. Herstellung von Medaillon-Ferrotypen unter Anwendung eines Umkehrprismas.

Medaillonferrotypen wurden mittels eines ovalen Ausschnittes in einem großen Stück grauer Pappe hergestellt, die auf einem Stativ befestigt war (Abb. 58). — Man kann auch Medaillonbilder mit hellem Hintergrunde und schwarzem Rande herstellen, wenn man die ovale Maske nicht zwischen Kamera und Abbildung, sondern in die Kamera vor die Platte legt.

Abb. 59.
Schirm für Vignetten-Ferrotypen.

Abb. 60.
Einrahmung von Ferrotypen.

Für „Vignettenferrotypen“ schaltete man einen weißen Schirm mit einem ovalen, halbovalen, birnförmigen Ausschnitte und strahlenförmig ausgezackten Rändern (Abb. 59) zwischen den Sitzenden und die Linse in einer solchen Entfernung von der letzteren, daß er sich ganz außerhalb des Brennpunktes befindet. Die gezähnten Ränder erscheinen auf der Visierscheibe unscharf und geben auf diese Weise einen abschattierten Übergang.

Fertigstellen der Ferrotypen.

Dieselben wurden nach dem Lackieren auf der Rückseite, resp. um die Ränder herum, mit Papier eingefaßt, gummierte Papiervignetten (mit aufgedruckter Firma usw.) befeuchtet und auf die Rückseite der Ferrotypplatte mit einem reinen Tuche angepreßt.

Abb. 60 stellt die sog. „Philadelphia Carte Envelope“ dar; sie bestand aus einem gepreßten und mit Gold geränderten Kartonrahmen, in welchen von oben das Ferrotyp geschoben wird [1]). Eine andere Form ist Catersons Ferrotyphalter [2]), welchen Abb. 61 erläutert.

Gegen Ende des 19. Jahrhunderts (1893 und 1894) versuchte man Kollodiumferrotypplatten in „Photographie-Automaten“ zu verwenden; jedoch ist diese Methode weniger praktisch als die Beschickung der Automaten mit Gelatinetrockenplatten und die Manipulation kann gefährlich werden, wie die Explosion eines solchen Kollodiumferrotypautomaten in der Lemberger Ausstellung (Galizien, Sommer 1894), bei welcher der beaufsichtigende Photograph das Augenlicht verlor, bewies.

Die Ferrotypen sind sehr haltbar, wenn der Firnis von guter Beschaffenheit war. Eder hat sie nach 50 Jahren unverändert gefunden; sie waren weder vergilbt oder verblaßt.

Das Ferrotypkollodiumverfahren wurde im letzten Viertel des vorigen Jahrhunderts ziemlich häufig in Ausflugsorten (z. B. in Wien im Prater, am Kahlenberg), in Wallfahrtsorten (z. B. Mariazell) usw. von Berufsphotographen erfolgreich ausgeübt. Dann kam die Konkurrenz mit Bromsilbergelatineferrotypplatten, die automatisch rasch in gemeinsamen Entwicklungs- und Fixierbädern fertig gestellt wurden und nach ungefähr 5 Minuten dem Besteller noch naß abgeliefert wurden (in Papierrähmchen).

---

1) Von der Scovill Manufacturing Company in New York in den 70er Jahren in den Handel gebracht.

2) Sie waren bei Atkinson in Liverpol käuflich.

Auch diese Technik trat mehr und mehr zurück und ist derzeit durch sog. „Schnellphotographien“ auf Gelatinetrockenplatten (Glas) ersetzt, die in verschiebbarer „Multiplikatorkassette“ meist bei künstlichem Lichte hergestellt werden, z. B.: 10—20 kleine

Abb. 61. Einrahmung von Ferrotypen.

Bildchen auf einer großen Platte. Später verwendete man auch Rollfilme. Das Kopieren erfolgt von der fixierten, kurz gewaschenen, noch nassen Gelatineplatte, mittels Projektion auf Bromsilberkarten. Eine Kopiervorrichtung für Projektion, die vielfach verwendet wurde, stammt von Manenizza in Triest (1896).

Zweiter Abschnitt.

# Die
# Bade-Kollodium-Trockenplatte
## und die
# orthochromatische
# Bade-Kollodiumplatte.

---

## DREIUNDDREISSIGSTES KAPITEL.

# DIE ÄLTEREN BADE-KOLLODIUM-TROCKENPLATTEN.

Die Herstellung von Kollodiumtrockenplatten beschäftigte alle Photographen seit dem Jahre 1851. Man schätzte das nasse Kollodiumverfahren wohl als das Beste der damaligen Negativverfahren, empfand aber den Umstand, die Platten jedesmal im Dunkelzimmer frisch präparieren und alsbald verwenden zu müssen, als arge Erschwernis, namentlich bei Landschaftsaufnahmen, wofür man transportable Kasten in Wagenform, Dunkelzelte usw. mitnehmen mußte und ein kleines Laboratorium mit Silber-, Entwicklungs- und Fixierbädern sofort bei der Aufnahme nötig war.

Die nasse Kollodiumplatte konnte man mit dem anhaftenden Silbernitratbad nicht trocknen, weil das Silbernitrat auskrystallisiert und die Kontinuität der Jodsilberschicht unter Bildung von Jodsilber-Silbernitrat zerstört; dabei wird die Schicht transparent und von Kristallsternen und Dendriten durchsetzt.

Spülte man das Silberbad ab, so ließ sich die Platte wohl unter Erhaltung der Kontinuität dieser Jodsilberschicht bewahren, aber sie verlor viel von ihrer Empfindlichkeit, was schon Archer 1851 bekannt war. Namentlich nach dem völligen Eintrocknen schlossen sich die Poren der Kollodiumhaut, wurden äußerst schwer durchdringlich für die Entwicklungsbäder und gaben keine guten Resultate.

Man mühte sich von 1851 bis in die achtziger Jahre ab, gut empfindliche Badekollodiumtrockenplatten herzustellen, ohne daß es gelang, die Empfindlichkeit und Güte der nassen Kollodiumplatte mit anhängendem Silberbad zu erreichen.

Diese Arbeiten und Methoden haben heute nur mehr theoretisches Interesse. — Die vollständigste, auf Quellenforschung beruhende Beschreibung dieser Verfahren findet sich in Eders „Ausführlichem Handbuch d. Phot." 1. und 2. Auflage (1885 und 1897), worauf Historiographen verwiesen seien. Daselbst ist auch ein aus-

führliches Literaturverzeichnis angegeben, auf welches wir verweisen.

Jedoch ist die allgemeine Kenntnis bei der Herstellung von Badekollodiumtrockenplatten von Wichtigkeit für das Verständnis der neuartigen Negativverfahren. Auch zeichnen sich manche dieser Verfahren (wie die Kollodium-Eiweißverfahren) durch die besondere Feinkörnigkeit ihrer Silberniederschläge aus, die man auch heute noch beachten und schätzen soll.

Hat ja doch Lippmann, der Erfinder der Interferenzphotochromie, zu Beginn seiner Versuche mit dem in Eders Handbuch angeführten Kollodium-Eiweißverfahren seine ersten Proben hergestellt und damit seine Entdeckung gemacht[1]).

Eine naheliegende Idee: die Kollodiumhaut durch Zusatz von zerfließlichen Nitraten feucht zu halten, führten Spiller und Crookes in den fünfziger Jahren aus, aber sie war kaum praktisch brauchbar. Allerdings griff darauf Ducos du Hauron 1878 für sein Badeverfahren zurück und später führte E. Albert den Glyzerinzusatz zu seinem feuchten Bromsilberkollodium mit bleibendem Erfolg in die Phototechnik ein. —

Der Zusatz von Harzen (Robiquet und Duboscq 1855, Abbé Desprats 1855) machte die Kollodiumschicht porös, so daß man sie trocknen und besser entwickeln konnte; aber dies Verfahren war ungenügend.

Einen wesentlichen Fortschritt erreichte erst Taupenot Ende 1855 durch sein Verfahren auf Albuminkollodium[2]), das sich durch treffliche Resultate auszeichnete und trotz seiner geringen Lichtempfindlichkeit bald allgemeine Verbreitung fand. Allerdings hatten schon Andere vor ihm die günstige Wirkung von Albumin im Kollodiumprozeß beobachtet[3]).

---

1) Proben einer farbigen Spektrumphotographie Lippmanns, samt Originalbrief an Eder sind im Technischen Museum in Wien ausgestellt.

2) Comptes rendus. 1855. Bd. 41, S. 383. Journ. Phot. Soc. London. 1856. Bd. 3, S. 102. Bull. Soc. franç. 1856. S. 17.

3) Daß eine Kombination von Albumin und Kollodium unter Umständen große Empfindlichkeit geben kann, publizierte William Law im September 1854 (Journ. Phot. Soc. London. 1854. Bd. 2, S. 47). — Mayall teilte am 3. Mai 1855 in der Londoner Photographischen Gesellschaft mit, daß Zusatz von Albumin und Essigsäure zum gewöhnlichen Silberbade den Kollodiumplatten nach dem Waschen und Trocknen größere Empfindlichkeit gibt (Journ. Phot. Soc. London. 1855. Bd. 2, S. 163) und bald darauf im selben Jahre erfolgte Taupenots Mitteilung über seinen Kollodium-Albuminprozeß, der lange Zeit der beste Trockenprozeß blieb.

Nachdem Taupenot die Glasplatte mit gewöhnlichem Jodbromkollodium überzogen hatte, machte er sie in einem mit Essigsäure angesäuertem Silberbade empfindlich, spülte sie dann mit der größten Sorgfalt ab und ließ abtropfen. Darauf wurde sie mit gewöhnlichem jodierten und gegorenem Eiweiß überzogen.

Einmal trocken, sind die so präparierten Platten unempfindlich gegen Licht und lange haltbar. Einige Tage vor der Verwendung brachte Taupenot dieselben neuerdings in ein Silberbad und spülte sie dann wieder ab. Jetzt sind sie empfindlich und bleiben es sehr lange Zeit auch in trockenem Zustande.

Die Exposition dauert mindestens dreimal so lange, wie beim feuchten Kollodium. Man entwickelte anfangs mit Gallussäure (später wurde Pyrogallol benutzt) und fixiert mit unterschwefligsaurem Natron.

Die Formeln für dies Verfahren weichen bei den einzelnen Forschern sehr ab. Die Vorschriften für gewöhnliches Kollodium und Albumin, welche wir oben gegeben haben, sind auch hier zu empfehlen.

Fothergill[1]) modifizierte das Taupenot-Verfahren, indem er die gesilberte und gewaschene Jodbrom-Kollodiumplatte mit reiner Eiweißlösung (ohne Jodsalze) überzog und dadurch das zweite Silberbad überflüssig machte.

Wir wollen uns etwas näher mit dem Taupenot-Verfahren befassen. Es wurde seinerzeit viel zu Landschaftsaufnahmen verwendet, aber auch später noch oft für zarte Diapositive, für feine photomikrographische Meß-Skalen, für Mikrobildchen, aufgeklebt an kleinen Vergrößerungsgläsern usw. gebraucht und wird vielleicht hier und da noch benutzt. (Gegenwärtig durch Chlorsilbergelatine mit Ferrozitratentwickler ersetzt.)

Professor Taupenot kombinierte zuerst das Kollodium- und das alte Nièpçe'sche Albumin-Verfahren 1855 zu einem Trockenprozeß[2]). Dieses vielfach erwähnte und früher oft verwendete Taupenot-Verfahren war mehr ein Albumin- als ein Kollodium-Verfahren, indem die Unterlage von Kollodium-Jodsilber nur zur Vermehrung der Empfindlichkeit dient. Die Operationen dieses Prozesses waren folgende: Man kollodioniert zuerst eine Platte mit Jodbrom-Kollodium und tauche sie wie gewöhnlich ins Silberbad, dann wäscht man sie mit destilliertem Wasser ab, um das freie salpetersaure Silber zu entfernen. Dann wird eine Mischung von Albumin und Wasser, Jod- und Bromkalium (und manches Mal Zucker, Ammoniak u. dgl.)

---

1) Fothergill gab sein Verfahren 1858 an; vergl. seine Vorschriften Phot. Archiv. 1860. S. 183.

2) Referat hierüber. Constant, Phot. Korresp. 1874. S. 41.

darüber gegossen (z. B. 100 T. Albumin, 50 T. Wasser, ½ T. Jodammonium, ¼ T. Bromammonium und 3 T. Ammoniak). Dies zerstört vollständig die Empfindlichkeit der Platte, die man bei Tageslicht trocknen kann. Zu beliebiger Zeit macht man sie abermals empfindlich, indem man sie in ein Bad von salpetersaurem Silber, mit Essigsäure angesäuert, eintaucht (z. B. 8 T. Silbernitrat, 8 T. Eisessig, 100 T. Wasser). Die Platte wird dann mit destilliertem Wasser abgewaschen und getrocknet. Entwickelt wurde mit saurer Pyrogallol-Lösung und Silbernitrat. Das Bild entwickelt sich auf der Oberfläche des Eiweißes und nicht auf dem Kollodium. Der Taupenot-Prozeß war durch die Schönheit der mit ihm erzielbaren Resultate früher berühmt, arbeitet aber langsam; er wurde vielfach modifiziert z. B. von Fothergill[1]).

Im Jahre 1861 gab Major Russel sein Tannin-Verfahren an, dessen Präparation ungemein einfach war[2]). Er stellte wie gewöhnlich eine nasse Kollodiumplatte mit Jodbromkollodium im Silberbad her, wusch gut mit Wasser, übergoß mit einer wässerigen Tannin-Lösung (1:30) und trocknete.

Später versuchte man mit Gemischen von Tannin, Gallussäure oder gerbstoffhaltigen Dekokten mit Gummi, Zucker usw. das Verfahren zu verbessern, ohne daß damit wesentliche Fortschritte erzielt worden wären.

Diese schützenden Übergüsse, welche die Empfindlichkeit der Platte beim Eintrocknen mehr oder weniger bewahrten, führten zu der Benennung „Präservative“. Sie wurden auf die gesilberte und gewaschene Kollodiumplatte aufgegossen und getrocknet.

Als solcher schützender Überguß wurde auch Gelatine empfohlen (Norris, 1856, u. a.). Obernetter ließ 1878 Bromsilberkollodiumemulsionsschichten auf Glas in warmen wässerig-alkalischen Gelatinelösungen reifen (Phot. Mitt., Bd. 15, S. 266).

Als Präservative wurden auch Zucker, Karamel, Gummiarabikum, Dextrin, Absud von gebranntem Kaffee, von Tee, von Morphin usw. empfohlen; dann Gummiarabikum mit Gallussäure (Hardwich, 1860), das ebenso wie das Russelsche Tanninverfahren in den sechziger Jahren oft verwendet wurde.

Man ordnete damals (nach Poitevin, Phot. News. 1876. S. 249) die Badkollodiumtrockenplatten in bezug auf Gleichmäßigkeit, Reinheit und Harmonie der Negative: zuerst Taupenot-, Harz-, Gallus-, Tannin-Prozeß, während die Leichtigkeit der Präparation

---

1) Es besteht darin, daß eine kollodionierte Platte gesilbert, gewaschen (aber nicht ganz von Silbernitrat befreit), dann mit Eiweiß übergossen und schließlich gut gewaschen wurde; die Schicht enthält Silberalbuminat.

2) Russels Tanninverfahren s. Phot. News 1861. S. 135; ferner alle photographischen Zeitschriften u. Handbücher der sechziger und anfangs siebziger Jahre.

umgekehrt ist. Dabei war die Haltbarkeit der unbelichteten Taupenot-Platten nach 15 Jahren unverändert befunden (Ferrier entwickelte 1878 Taupenotplatten, die fünfzehn Jahre früher präpariert waren. Phot. News. 1878. S. 614). Die Tanninplatten waren wohl nicht so lange, aber doch monatelang haltbar; allerdings konnte man belichtete Tanninplatten (oder ähnliche) nicht allzulange nach der Belichtung und vor der Entwicklung aufbewahren, da das latente Lichtbild im Verlaufe von Wochen merklich zurückging und nach einigen Monaten fast ganz verschwand. Die Art der Entwicklung dieser Badekollodiumtrockenplatten war anfänglich eine „physikalische“ mit Silbernitratzusatz zur Entwicklerflüssigkeit.

Taupenot u. a. arbeiteten anfangs mit einem sehr langsamen Entwickler von Gallussäurelösung mit Silbernitratzusatz, eventuell mit weiterem Zusatz von Bleinitrat, Natriumazetat usw. Aber schon in den ältesten Zeiten der Kollodiumtrockenplatten erkannte man die bessere, energischere Wirkung der Pyrogallussäure und benutzte z. B. A) 1 g Pyrogallol in 10 ccm Alkohol. — B) 1 g Silbernitrat, 1—6 g Zitronensäure in 50 ccm Wasser. — Vor dem Gebrauche mischte man 10 ccm destill. Wasser, 2—3 Tropfen (bis 20 Tropfen) Pyrolösung A, goß auf die Platte, gießt in ein Glas zurück, fügt 1—8 Tropfen Silberlösung B hinzu und entwickelt mehrere Minuten lang. Die Bilder waren in hohem Grade zart und feinkörnig.

Man suchte die Energie der Entwickler durch Erwärmen zu erhöhen [1]), ohne viel Erfolg.

Ein Fortschritt und ein Übergang zu der später so erfolgreichen alkalischen Pyrogallol-Entwicklung geschah durch die Beobachtung von Mudd[2]) (1861), daß man Trockenplatten mit neutralem Pyrogallol ohne Silbernitrat-Zusatz entwickeln kann.

---

1) Die belichtete Platte wurde mit heißem Wasser übergossen, dann aber kalt entwickelt (Phot. Arch. 1862. S. 117); oder man übergoß vor dem Belichten mit heißem Wasser (Jeo Ryley. 1858).

2) Mudd machte 1861 zuerst darauf aufmerksam, daß man Kollodium-Albumin-Trockenplatten (mit Jodbromsilber) mit reiner wässeriger Pyrogallussäure (½ proz.) in allen Details entwickeln könne, ohne daß man Silbernitrat und Säure zuzusetzen braucht (Phot. News. Bd. 5. S. 386. Kreutzers Zeitschr. 1861. Bd. 4, S. 131). — Das ganze Verdienst des Vorschlags wurde aber später von Mudd seinem Assistenten Wardley zugeschrieben. Später, am 23. Oktober 1861, machte Wharton Simpson auf diesen Entwicklungsmodus aufmerksam und wies auf dessen theoretische Tragweite hin, da damit der Beweis geliefert war, daß die Trockenplatten auch ohne die Gegenwart von Silbernitrat entwickelt werden können. Das Bild entwickelt sich auf Albuminplatten schnell und sehr vollkommen, muß aber mit Pyrogallol,

Ganz besonders für den Fortschritt der gesamten Photographie waren die Verbesserungen, die Major Russel mit seinen Badkollodiumplatten und Tanninüberzug durch zahlreiche Versuche anbahnte: Er erfand im Jahre 1862 die alkalische Pyrogallolentwicklung (chemische Entwicklung), die kürzere Expositionszeit als die alte saure Pyrogallolentwicklung mit Zitronensäure und Silbernitrat (physikalische Entwicklung) erforderte; ferner erkannte er die Vorzüge des reinen Bromsilbers oder Jodbromschichten mit vorwiegendem Bromsilbergehalt mit alkalischer Entwicklung (gegenüber den Jodbromkollodien mit Jodsilberüberschuß).

Das Wichtigste in dieser Zeitperiode der Photographie (sechziger Jahre) war jedenfalls die Entdeckung der alkalischen Entwicklung, auf die wir etwas näher eingehen wollen.

Man arbeitete damals mit recht schwachen alkalischen Pyrogallolentwicklern mit äußerst wenig Ammoniak oder dem milder wirkenden Ammoniumkarbonat nebst viel Bromkalium, welche bei der Unvollkommenheit der damaligen Arten von Kollodiumtrockenplatten die Gewähr vor dem Eintritt unerwünschter starker Schleierbildung boten.

Um ein Beispiel einer damals gebräuchlichen Entwicklung zu geben, teilen wir eine Vorschrift nach Constant „Le Collodion sec“ (Phot. Korresp. 1874. S. 40) mit. Sie lautet:

„Als alkalische Pyroentwicklung kann dienen: Man legt die Platte einige Minuten in Wasser, übergießt mit 30 ccm Wasser und 20 bis 30 Tropfen Pyrolösung (1 Teil Pyrogallol, 8 Teile Alkohol), läßt einige Male herumfließen, gießt in das Glas, fügt 10 Tropfen kohlensaure Ammoniaklösung (1 Teil auf 30 Teile Wasser) und 2 bis 3 Tropfen Bromkaliumlösung (1:40) zu. Das Bild wird in der Regel mit allen Details, aber sehr schwach erscheinen, und muß

---

Silbernitrat und Zitronensäure gekräftigt werden. Nach Simpson gelingt diese Art von Entwicklung auch auf Fothergill-Platten, auf Tanninplatten und auf Norris' Trockenplatten, welche letztere kaum eine Spur freies Silbernitrat enthalten. Um die Frage aber zu entscheiden, wusch Simpson eine sensibilisierte Jodbrom-Kollodiumplatte, entfernte jede Spur freies Silbernitrat durch viertelstündiges Baden in Chlorammonium-Lösung, belichtete und behandelte mit reiner Pyrogallol-Lösung; auch in diesem Falle entwickelte sich ein sehr vollkommenes, aber sehr dünnes Bild. Simpson schloß daraus, daß Pyrogallol allein im Allgemeinen eine entwickelnde Kraft auf Jodbromsilber hat. Die auf diese Weise entwickelten Bilder sind viel weicher, als die mit Pyro und Silber. — Eine heiße reine Pyrogallol-Lösung gestattet die Abkürzung der Exposition auf ¼ (Brit. Journ. Bd. 8, S. 376. Kreutzers Zeitschrift Bd. 5, S. 102).

nach dem Waschen mit Pyrogallol, Zitronensäure und Silbernitrat verstärkt werden. Hierauf wird mit unterschwefligsaurem Natron fixiert.“ —

Natürlich zwingen diese enorm schwachen Entwickler zur Einhaltung langer Expositionszeiten.

Häufig übergoß man die exponierten Platten vor dem Entwickeln mit Alkohol (um die Poren zu öffnen), spülte ab und entwickelte erst dann.

Mittels der Badkollodiumplatten lassen sich schöne, gut modulierte, zarte und besonders feinkörnige Diapositive erhalten. Man verwertete sie industriell in den sechziger und siebziger Jahren für Fenster- und Projektionsbilder, Stereoskop- und Milchglasbilder, Photomikrographien usw. Allerdings sind diese Verfahren durch die Chlorbromsilbergelatine verdrängt, aber immerhin der Beachtung wert, da man vielleicht zu Spezialzwecken darauf zurückkommen kann.

Namentlich die französischen Diapositive waren damals besonders berühmt.

Man erzeugt sie nach dem folgenden Verfahren (System Taupenot).

1. Jodiertes Kollodium: 1 g Pyroxylin, 1 g Jodammonium, 1 ccm Jodtinktur (1:16), 48 ccm Alkohol (spez. Gewicht 0,830), 40 ccm Äther (spez. Gewicht 0,720). — Jodiertes Albumin: Das Albumin darf für diesen Zweck unter keiner Bedingung zu Schaum geschlagen werden, wie denn überhaupt jede Luftblase zu vermeiden ist. Zu 160 ccm vom Dotter getrennten Eiweißes mischt man vorsichtig 1 ccm Eisessig in 20 ccm Wasser, indem man sanft mit einem Glasstabe rührt. Dann stellt man es eine Stunde bei Seite, worauf es sich in eine untere klare Flüssigkeit und eine obere, trübe, klebrige Masse geteilt hat. Die letztere entfernt man unter Neigen des Gefäßes mit dem Finger in einem Klumpen. Die Flüssigkeit muß dann ganz klar, nicht opalisierend sein. Man seiht sie durch Musselin, fügt 1,67 ccm stärkstes Ammoniak, 1,75 g Jodammonium und 0,25 g Bromammonium hinzu. Diese Mischung hält sich, gut verkorkt, 12 Monate lang. — Silberbad. Das Silberbad besteht aus 1 g Silbernitrat, 1 ccm Eisessig, 10 ccm Wasser. — Entwickler: 1 g Pyrogallol, 160 ccm Wasser. — Entwicklungssilber. 1 g Silbernitrat, 1 g Zitronensäure, 96 ccm Wasser. — Fixierbad. Fixiernatron 1:5. — Tonbad. 1200 ccm Wasser. 240 g Fixiernatron, dazu 1 g Chlorgold in 110 ccm Wasser und 15 g

am Lichte geschwärztes Chlorsilber. — Man überziehe nun Glasplatten mit dem Kollodium, wässere sie in Schalen und unter einem Wasserhahn, bis sie nicht mehr fettig erscheinen, und überziehe sie mit frisch durch Baumwolle filtriertem Albumin, indem man die erste kleine Menge ablaufen läßt, die zweite mehrmals ab- und aufgießt, und dann übereck auf Fließpapier trocknen läßt. So präparierte Platten halten sich, vor Feuchtigkeit geschützt, sehr lange. Sensibilisiert werden sie bei gelbem Licht durch 30 Sekunden langes Eintauchen in das Silberbad; längeres Baden ist nicht gut. Dann wäscht man tüchtig unter einem Wasserhahn und trocknet in völliger Dunkelheit. Diese Platten, die sich, gut verpackt, lange halten, werden im Kopierrahmen hinter dem Negativ bei zerstreutem Tageslicht 5 bis 30 Sekunden exponiert. Eine langsame Entwicklung besteht aus 480 ccm konzentrierter Gallussäurelösung mit 1 bis 3 ccm der Entwicklungssilberlösung; oder man überdeckt die ganze Platte mit Wasser, dem 1 Tropfen der Silberlösung beigefügt ist (2 bis 3 Minuten), läßt gut abtropfen und übergießt mit 1 ccm Silberlösung und 120 ccm Pyrogallollösung. Nach einer Minute müssen die hellen Lichter erscheinen. Man gießt weiter ab und auf, bis die Details in der Aufsicht sichtbar sind und setzt dann dem Entwickler noch 7,8 ccm Silberlösung zu, womit die nötige Kraft erzielt werden soll. Trübt sich der Entwickler, so wird er frisch gemischt. Dann wird gewaschen, fixiert, unter dem Wasserhahne gespült, oberflächliche Unreinigkeit mit einem Baumwollenbausch abgewischt und das jetzt bräunlich-grüne Bild in das Tonbad gelegt, worin es $^1/_2$ bis 2 Stunden bleibt. Beim Trocknen dunkelt es nach.

Oder: Zur Herstellung von Stereoskopbildern präpariert man Taupenot-Trockenplatten (Kollodium-Eiweißplatten), exponiert sie unter dem Negativ einige Sekunden und entwickelt mit einem gemischten Pyrogallol-Gallusentwickler, welcher zusammengesetzt ist aus 1000 Teilen Wasser, 3 Teilen Gallussäure, 1 Teil Pyrogallol, 20 Teilen Alkohol und 5 Teilen Eisessig. Unmittelbar vor dem Gebrauche setzt man einige Tropfen Silberlösung zu. Vermehrung des Pyrogallol erhöht die Intensität der Schwärzen; war die Exposition zu lang, so kann man die Gallussäure vermindern und die Essigsäure vermehren. Schließlich wird gewaschen und mit Fixiernatron (1:20) fixiert.

## VIERUNDDREISSIGSTES KAPITEL.

# DAS ORTHOCHROMATISCHE NASSE BROMSILBER-KOLLODIUM-BADE-VERFAHREN.

Die gewöhnlichen nassen Jodbromkollodiumplatten sind farbenblind. Es wirkt auf sie nur das violette und blaue Licht ein, dagegen sind sie praktisch unempfindlich für grüne, gelbe und orangerote Strahlen.

H. W. Vogels Entdeckung der Farbensensibilisatoren (1873) umfaßte sowohl das nasse Kollodiumverfahren, als auch die Kollodiumtrockenplatte[1]), das Bromsilberkollodium und die Gelatinetrockenplatte; also das Gesamtgebiet der Photographie. Zunächst verwendete man diese Entdeckung zur Herstellung von Dreifarbenphotographien, und zwar machte Ducos du Hauron am 6. September 1875 die Mitteilung, daß er für Zwecke der Dreifarbenphotographie Bromsilberkollodiumplatten mittels Farbstoffen für Rot, Gelb und Grün empfindlich gemacht habe. Er benutzte damals ein reines Bromkadmiumkollodium mit 20 %igem Silberbad; nach dem Belichten und Abwaschen behandelte er die Schichte mit schwachem ammoniakalischen Pyrogallusentwickler. Grünempfindlich machte er sein Kollodium durch Zusatz von Aurin oder Orangekorallin (das gleichfalls von Vogel zuerst angegeben war), für orangefarbiges Licht machte er mit Blattgrün (Chlorophyll) empfindlich, dessen sensibilisierende Wirkung für das rote Ende des Spektrums Edmond Becquerel (im Anschluß an Vogels Entdeckung) gefunden hatte, während das Negativ für das violette Licht, Bromsilber ohne jeden Farbzusatz war. Dies beschrieben die Brüder A. und L. Ducos du Hauron in ihrer Broschüre „Photographie des Couleurs“ im Jahre 1878 und verbesserten die Grün-

---

1) Reine Jodsilber-Kollodiumschichten lassen sich nicht mit Farbstoffen sensibilisieren, sondern nur Bromsilberschichten, oder Bromjodsilber mit geringem Jodsilbergehalt.

empfindlichkeit durch Verwendung von Eosin, silberten in einem sehr starken Silberbade, das mit Salpetersäure angesäuert war, dann entfernten sie das starke Silberbad durch eine schwächere Silberlösung (1:50), exponierten, spülten nach der Belichtung mit reinem Wasser gut ab und entwickelten alkalisch mit Pyrogallus; auch gaben sie an, daß man die Eosinbromsilberplatte in feuchtem Zustande nach neuerlichem Übergießen mit 25%iger Silberlösung entwickeln könne, wenn man sehr konzentrierte Eisenvitriolbäder verwendet. Sie beschrieben auch das Feuchthalten der Platten mit Glyzerin, sowie die Anwendung in Form von Kollodiumtrockenplatten. Die ausführliche Geschichte dieser Verfahren wurde in Eders Handbuch der Photographie, Bd. II, II. Aufl., 1897, S. 443 beschrieben.

Dann erfolgte die Entwicklung, sei es alkalisch oder nach dem Eintauchen in Silberlösung durch Übergießen mit Eisenvitriol.

Man beachte, daß in diesen Angaben alle die späteren Verfahren der Farbensensibilisierung von Bromsilberkollodiumemulsion enthalten sind.

Ch. Cros (Comptes rendus, Bd. 88, S. 119 und 378; Phot. Korresp. 1879. S. 107) gab wohl als erster an, daß man bei Anwendung von Farbensensibilisatoren jede Spur lösliches Bromsalz aus den Bromsilberkollodiumschichten entfernen müsse, wenn man die Farbstoffe zur Wirkung bringen will; er goß die Farbstoffe in wässerigen oder alkoholischen Lösungen auf die erstarrte Schicht (auf Glas), ließ einige Zeit einwirken „damit der Farbstoff sich an die Schicht gut anlegen kann“ und erwähnt auch, daß man nach der Färbung der Bromsilberschicht (bei Verwendung alkoholischer Farblösungen) mit Wasser abspülen soll, bevor man belichtet[1]).

Im Jahre 1884 gab H. W. Vogel in den „Photographischen Mitteilungen“ nach seinen eigenen Versuchen Vorschriften, wie man mit Bromkollodium und Eosin bedeutende Empfindlichkeit für Gelb und Grün erreichen könne, so daß sich auf diese Weise orthochromatische Photographien von Gemälden usw. in Schwarz-Weiß herstellen lassen.

Die Arbeitsvorschrift H. W. Vogels war folgende:

Man löst 2 g Bromkadmium in 30 ccm Alkohol, filtriert und vermischt ein Volumen mit 3 Volumen zweiprozentigem Kollodium. Auf 95 ccm dieses Bromkollodiums fügt man 5 ccm einer Eosin-

1) Vollinhaltlich enthalten in der 2. Aufl. von Eders Handb- II. 1897. S. 450.

lösung in Alkohol (1:320). Als Silberbad dient 50 g Silbernitrat, 500 ccm Wasser, 13 ccm Jodkaliumlösung (1:100) und Eisessig bis zur deutlichen sauren Reaktion. Das Silbern erfolgt bei Bromkollodium äußerst langsam. Deshalb ist die Verwendung von konzentrierteren Silberlösungen 1:5 empfehlenswert. Die Empfindlichkeit dieser Schichten ist geringer als von gewöhnlichen Jodbromplatten (ungefähr ein Drittel). Nach der Belichtung taucht man die Platte durch 2 Min. in ein Bad von 50 g Silbernitrat, 500 ccm Wasser und 4—8 Tropfen Salpetersäure. Dabei wird auch das gebildete Eosinsilber zerlegt und mit gewöhnlichem Eisenvitriolentwickler entwickelt; oder alkalisch, nach gutem Abwaschen.

Eder empfahl (Phot. Korresp. 1888): 0,6 g Äthyleosin (in Alkohol gut löslich), 12 g Bromkadmium in 140 ccm Alkohol zu lösen, zu filtrieren und 70 ccm davon mit 100 ccm 2%igem Kollodium zu vermischen. Die Glasplatten werden am Rande mit Kautschuklösung überzogen und das Kollodium aufgegossen. Es ist empfehlenswert, nach dem Erstarren der ersten Schicht nochmals eine Kollodiumschicht aufzutragen, wobei man auf der entgegengesetzten Ecke aufgießt. Nach dem Erstarren wird in einem starken Silberbade (1:5), das mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert ist, durch 5—7 Minuten gesilbert, dann in ein zweites Silberbad (1:50) durch 2 Minuten getaucht, reichlich belichtet und mit 10 g Eisenvitriol, 100 ccm Wasser und 3 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure entwickelt.

In diesen hier angegebenen Arten wurde das orthochromatische nasse Eosinbromsilberkollodium durch viele Jahre hindurch (seit den achtziger Jahren), insbesondere von der berühmten Reproduktionsanstalt Braun in Paris und Dornach[1]), sowie von Hanfstängl in München verwendet. Die Farbenempfindlichkeit ist eine sehr günstige, fast geschlossene von Blau über Grün bis Orangegelb und bei geeigneter Abstimmung der Konzentration des zweiten Silberbades mit der Konzentration des Eisenvitriolentwicklers lassen sich sehr schön modulierte Gemäldereproduktionen für den Kunstverlag in Pigmentdruck erhalten. Allerdings setzt dieses wenig empfindliche Verfahren gutes Sonnenlicht und Benutzung einer Drehscheibe voraus und wird im Atelierbetrieb seit Jahrzehnten nicht mehr benutzt, sondern wurde durch Bromsilberkollodiumemulsion oder Bromsilbergelatineplatten verdrängt.

1) Braun verwendete Aethyleosin als Sensibilisator.

Dritter Abschnitt.

# Kollodium-Emulsionen.

---

SLUB
Wir führen Wissen.

## FÜNFUNDDREISSIGSTES KAPITEL.

# ÄLTERE VERFAHREN DER PHOTOGRAPHISCHEN PRAXIS MIT BROMSILBER-KOLLODIUM-TROCKEN-PLATTEN — GESCHICHTE.

Ältere Literatur:

Abney, Photography with Emulsions. 1882. — Chardon, Photographie par émulsion sèche au bromure d'argent pur. 1877. — Taylor, A manual of photographic chemistry. 1883. (9. Auflage von Hardwichs Manual.) — Fabre, La Photographie sur plaque sèche; Emulsion au coton-poudre avec bain d'argent. 1880. (Auch Photographische Korrespondenz. 1880. S. 216 u. ff.) — Paul E. Liesegang, Die Kollodium-Verfahren. 1884. — Hübl, Die Kollodium-Emulsion. 1894. — J. M. Eder, Ausführliches Handbuch d. Photographie. II. Bd. 2. Aufl. 1897. —

Die Geschichte der Verfahren mit Bromsilberkollodiumemulsionen betrifft die Übergangszeit vom nassen Kollodiumverfahren zu dem modernen Emulsionsverfahren. Die Ziele waren in den sechziger und siebziger Jahren: Herstellung einer Trockenplatte zu Landschaftsaufnahmen; man bemühte sich, die Empfindlichkeit der nassen Kollodiumplatte zu erreichen, was leider nicht recht gelang, und verzichtete anfänglich bis zu Beginn der achtziger Jahre (s. S. 201) zumeist auf Orthochromasie.

Der Werdegang der späteren farbenempfindlichen Kollodiumemulsion, die vortrefflich für die Reproduktionstechnik in neuerer Zeit sich bewährte, förderte die farbenrichtige Wiedergabe von Gemälden usw., wurde wichtig für die Rasterphotographie und Autotypie.

### Geschichte des Bromsilberkollodiums.

Die Idee, eine lichtempfindliche Silbersalzemulsion zu erzeugen, welche ein sensibilisierendes Bad überflüssig macht, wurde bereits vor mehr als 80 Jahren ausgesprochen. Im Jahre 1853 schrieb Gaudin: „Die ganze Zukunft der Photographie scheint in einem lichtempfindlichen Kollodium zu liegen, welches man in eine Flasche

tun und auf Glas, Papier usw. ausgießen kann, um damit unmittelbar oder am anderen Tage positive oder negative Bilder zu erhalten[1]." Offenbar schwebte ihm schon damals die Jod- und Chlorsilber-Emulsion vor, welche er im April 1861 beschrieb und damals „Photogène" nannte[2]) und durch Vermischen von Jodsalzkollodium (resp. Salmiakkollodium) und Silbernitrat oder Fluorsilber darstellte. Diese erste Kollodiumemulsion im eigentlichen Sinne des Wortes fand Gaudin mitunter so empfindlich, wie nasse Platten und glaubte sie mit besonderem Vorteil auf Papier in der Kamera verwenden zu können. Für das Chlorsilberkollodium, welches er mit Salmiak und Silbernitrat erzeugte, stellte er die Verwendung statt gewöhnlichem gesilberten Positivpapier in Aussicht.

Kurz zuvor (März 1861) hatte Bellini im Journal „L'Invention" eine ätheralkoholische Schellack- oder Sandaraklösung, welche Jodbromsilber nebst milchsaurem Silber und Jodeisen enthielt, zum Photographieren empfohlen, aber dies Verfahren war schlecht. Zur selben Zeit tauchte der Emulsionsprozeß auch in England auf, wurde aber geheim gehalten und Sutton schrieb wiederholt von den guten Resultaten, welche mit dem Prozesse ohne Silberbad von Kapt. Dixon erhalten werden[3]); dieser Prozeß wurde am 29. April 1861 in England privilegiert[4]).

Als brauchbares, selbständiges Verfahren tauchte das später so vielfach genannte Bromsilber-Emulsionsverfahren mit Kollodium im September 1864 auf[5]). Diese Methode der „Photographie ohne Silberbad" wurde damals von B. J. Sayce und W. B. Bolton ausgearbeitet und später von ihnen genauer in der „Photographic News" beschrieben. In der späteren, wesentlich veränderten Vorschrift vom Jahre 1865 beschreibt Sayce fast alle später versuchten Modifikationen der Kollodiumemulsion, nämlich:

---

1) Gaudin in der sehr selten gewordenen Zeitschrift „La Lumière", 20. August 1853.

2) Phot. News. 1861. Bd. 5, S. 403 und Phot. Notes 1861. Bd. 6, S. 156, nach La Lumière 15. April 1861. Gaudin gab bereits Andeutungen zur Herstellung von Photogène mit Kollodium und Gelatine.

3) La Lumière. 1861. S. 37.

4) Patent Nr. 1074. Abridgements of Specifications relating to Photography. Part. II.

5) Phot. Mitt. 1864. Bd. 1, S. 100, 1865. Bd. 2, S. 61. Phot. Korresp. 1865. S. 333, nach Phot. News. 1865. S. 305.

1. Abreiben von Bromsalzkollodium mit festem gepulverten Silbernitrat.

2. Eintragen des zuvor in Alkohol gelösten Silbernitrates in das Bromsalzkollodium.

3. Präzipitieren einer wässerigen Bromkaliumlösung mit Silbernitrat, Waschen mit Wasser, dann mit Alkohol, bis alles Wasser entfernt ist, und Emulsionieren des Niederschlages im Kollodium. Es war also von Sayce schon 1865 die Idee des separaten Fällens und Waschens des Bromsilbers und dessen nachträgliche Emulsionierung gegeben. Denselben Versuch hat auch Carey Lea 1874 beschrieben (Brit. Jour. Phot. 1874, S. 133 u. 145), und überdies teilte de Lafollye im Jahre 1879 dieselbe Methode als Neuigkeit mit (Bull. Soc. franç. 1879. S. 156); sie ist jedoch praktisch nicht brauchbar.

Erst spät kam man dazu, die Methode des Badens des zur Gallerte erstarrten Bromsalzkollodiums in Silbernitratlösung auszuführen. — Man goß Bromsalzkollodium in eine Tasse, ließ erstarren und goß 4—10 proz. Silbernitratlösung im Überschuß darauf, um die zerkleinerte Kollodiumgallerte im Verlauf einiger Stunden zu silbern. Dies gab Buyron[1]) im Jahre 1873 an. Carey Lea[2]), Phips[3]), Wortley[4]), Fabre[5]) u. a. beschrieben diese Methode näher. Sie ist sehr einfach auszuführen, bietet jedoch bezüglich des Waschens weniger Sicherheit als das Fällen einer flüssigen Emulsion mit Wasser. — Schon damals war der Nutzen des Waschens der Emulsion bekannt.

Im Jahre 1864 gaben Sayce und Bolton an, daß die mit überschüssigem, löslichen Bromid dargestellte Kollodiumemulsion sehr unempfindlich sei, wenn nicht ein Sensibilisator vorhanden war.

---

1) Bull. Soc. franç. 1873. S. 312.

2) Phot. Mitt. 1875. Bd. 12, S. 198. Phot. Korresp. 1875. S. 201. Brit. Journ. Phot. Nr. 781, S. 196.

3) Bull. Soc. franç. 1874. S. 310; aus Brit. Journ.

4) Phot. Mitt. 1876. Bd. 13, S. 137. Phot. News. — Das in eine flache Schale gegossene und nach Verdunstung des Äthers erstarrte (nicht getrocknete!) Bromkadmium-Kollodium soll sich nach Wortley in einem starken Silberbade (1 : 4) in einer halben Stunde silbern, sobald die Stücke ungefähr 3 mm dick sind. Das anhaftende Silberbad suchte er zuerst durch Abspülen mit Wasser, darauffolgendem 10 Minuten langes Baden in wässerigem Bromkalium (1 : 16) und nochmaligem Waschen zu entfernen.

5) Fabre, Phot. Korresp. 1880. S. 216.

Sie badeten deshalb die Platten in Tannin, Gallussäure, Traubenzucker usw.

Die mit Silbernitratüberschuß hergestellte Emulsion gab nach dem Auftragen auf Glasplatten, Waschen mit Wasser, Übergießen mit Präservativen und Trocknen mit den damaligen schwachen Entwicklern von Badetrockenplatten einigermaßen brauchbare Resultate, was Bolton 1865 schon in einer derartigen Vorschrift für Kollodiumemulsion niederschrieb[1]).

Die Bromsilberemulsion mit Silbernitratüberschuß wurde anfangs immer mit einem „Präservativ" kombiniert. Sutton veröffentlichte zuerst 1871 einen Bromsilberkollodiumprozeß[2]) ohne Präservativ, der bloß in einer ungewaschenen, mit Silbernitratüberschuß hergestellten Emulsion bestand.

Wortley trat zuerst 1876 mit vielem Nachdrucke der Meinung entgegen, daß ein Präservativ unter allen Umständen günstig wirkt; er fand, daß die organische Substanz bei gleichzeitiger Gegenwart von Silbernitrat in der Emulsion keine Steigerung der Empfindlichkeit verursacht[3]). Diese Ansicht wurde von H. W. Vogel ebenfalls ausgesprochen und drang schließlich durch. Auch Warnerke legte diese Beobachtung seinem von der „Association Belge de Photographie" preisgekrönten Verfahren zugrunde[4]), welches im allgemeinen nichts Neues bot.

Lea[5]) und Newton machten 1875 die Entdeckung, daß man eine empfindliche Kollodiumemulsion herstellen kann, wenn man das Bromsilber mit überschüssigem Silbernitrat reifen läßt, worauf man das überschüssige Silbernitrat durch Hinzufügung von Chlorkupfer (Lea) oder Chlorkobalt oder Chlorkalzium (Newton) hinwegnehmen kann. Dieses Prinzip benutzte Chardon zu einem von der „Société Française de Photographie" prämierten Prozeß[6]).

---

1) Bolton, Phot. Archiv. 1866. S. 53.

2) Sutton, Brit. Journ. of Phot. 1871. S. 312.

3) Wortley, Brit. Journ. of Phot. 1876. S. 65.

4) Warnerke, Bull. Assoc. Belge. 1877. Bd. 4, S. 35. Phot. Korresp. 1878. S. 235. Phot. Mitt. 1879. Bd. 16, S. 301.

5) Carea Lea kam mit Newton in einen Prioritätsstreit (s. Phot. News 1876. S. 382.) — Newtons Mitteilungen erschienen in Phot. News. 1875. S. 344, 409, 557 und 628; er empfahl Chlorkobalt und Chlorkalzium zur Beseitigung des anfänglich vorhandenen Überschusses an Silbernitrat.

6) Chardon, Photographie par émulsion sèche au bromure d'argent, Paris. 1877.

Auch er verwendete schließlich Chlorkobalt im Überschuß, fällte mit Wasser, löste in Ätheralkohol wieder auf und setzte Chinin als Sensibilisator zu. Die Trockenplatten wurden ohne Präservativ verwendet, waren aber nur halb so empfindlich als nasse Kollodiumplatten.

Bardy zeigte zuerst, daß man mit Erfolg mit Kollodiumemulsionen arbeiten kann, bei welchen nicht Ätheralkohol, sondern andere Lösungsmittel, wie Alkohol, Eisessig, Azeton usw. in Anwendung kommen[1]).

Schon Sayce und Bolton wendeten gleich zu Beginn ihrer Versuche die ammoniakalische Pyrogallusentwicklung an, welche Russel am 15. November des Jahres 1862 zuerst für seine Tannintrockenplatten angegeben hatte[2]).

Eder zeigte 1879, daß der Eisenoxalatentwickler und der Pyrogallolentwickler mit Soda sehr gut wirken (Phot. Korr. 1879, S. 223).

Die orthochromatische Kollodiumemulsion wurde von Dr. E. Albert[3]) in München im Jahre 1882 eingeführt. Er gründete im Jahre 1883 die „Münchener Kunst- und Verlagsanstalt Dr. E. Albert & Co." — E. Albert machte schöne Gemäldereproduktionen mittels einer derartigen Methode für seinen Kunstverlag, ohne die Darstellungsweise seiner Emulsion bekannt zu geben.

Erst im Jahre 1888 brachte E. Albert eine orthochromatische Kollodiumemulsion in den Handel und führte sie zuerst über Einladung von J. M. Eder am 17. Mai 1888 in Wien vor; er bewies die damals ungeahnte Empfindlichkeit seiner Kollodiumemulsion auch durch eine Porträtaufnahme im Atelier der „Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt", die allerdings eine längere Anzahl von Sekunden dauerte, aber der besten nassen Kollodiumplatte um das Zwei- bis Dreifache überlegen war. Es ergab sich, daß E. Albert eine gewaschene Bromsilberkollodiumemulsion verwendete, welche an und für sich keineswegs empfindlicher war als die damals bekannten Bromsilberkollodiumemulsionen. Sie verdankte ihre überraschend hohe Empfindlichkeit einem Zusatz von Eosin-

---

1) Bardy, Phot. Korresp. 1879. S. 177, aus Bull. Soc. franç. 1879. S. 210.

2) Russel, Brit. Journ. of Phot. 15. November 1862.

3) Vergl. die Broschüre; „Fünfzig Jahre Reproduktionstechnik (1876—1926). Dr. E. Albert" Herausgegeben anläßlich der Jubiläums-Ausstellung zu Ehren seines siebenzigsten Geburtstages. München. 26. Mai 1926. (mit einem Porträt E. Alberts).

silber, welches in schwach ammoniakalischer Lösung vor dem Gebrauche beigemischt wurde und die auch pikrinsaures Ammoniak enthielt, dessen gelbe Farbe die blauen Strahlen dämpfte und dadurch eine vorzügliche orthochromatische Wirkung bei der Aufnahme von Gemälden in der Reproduktionstechnik aufwies; später wurde dieses Verfahren als eines der besten nicht nur für Halbtonnegative, sondern auch für Autotypie- und Strichnegative erkannt, welches derzeit mit großem Erfolg verwendet wird.

Die Herstellung von Bromsilberkollodium mit Silbernitratammoniak, überschüssigem Bromid und Fällung der stark ammoniakalischen Emulsion hatte Wolfram im Jahre 1880 angegeben und darauf ein Deutsches Reichspatent vom 17. Februar 1880 erworben, aber nicht praktisch verwertet, so daß dessen Verfahren vergessen war und sein Patent erlosch.

Es gelang Wolfram nicht, sein Verfahren in die Praxis einzuführen, aber sein Erfindergedanke fand verschiedene Nachfolger, die auf ihm weiter bauten, allerdings ohne den Urheber zu nennen, der fast in Vergessenheit geriet. Mallmann und Scolik emulgierten Bromsilberkollodium mit Silbernitratammoniak und Bromidüberschuß und gingen den von E. Albert angegebenen Weg der Sensibilisierung mit Eosinsilber (Phot. Rundschau. 1887; Jahrb. f. Phot. 1888. S. 407).

Wir finden auch dieses Verfahren wieder in A. Hübls Verfahren mit orthochromatischer Kollodiumemulsion, welches er im ehemaligen k. u. k. Militär-Geographischen Institute in Wien ausarbeitete und in seiner Broschüre „Die Kollodiumemulsion“ (1894, W. Knapp) beschrieb. Die Hüblsche Emulsion erwies sich gut für Halbtonbilder, nicht aber für Autotypie.

Weitere Untersuchungen über Bromsilberkollodium stellte Eder an (Phot. Korr. 1888, S. 230 u. 234), dann unter dessen Anleitung Dr. Jonas in Wien, welcher seine Methode in Photogr. Korr. 1891 publizierte; sie bestand in der Verwendung von Silbernitratammoniak und Einfließenlassen in Kollodium mit überschüssigem Bromsalz und überschüssiger Essigsäure, welche sich in der Folge als eine der besten Methoden für Autoypienegative bewährte.

Gegenwärtig ist die orthochromatische Kollodiumemulsion ein Handelsprodukt und in den meisten großen Reproduktionsanstalten im Gebrauche, da sie häufig bessere Resultate für Druckzwecke gibt als die Gelatineemulsionsplatten.

Chlorsilberkollodium zum Kopierverfahren (ohne Entwicklung) wurde 1865 durch Wharton-Simpson bekannt gemacht[1]), was in Band IV dieses Handbuches (Auskopierverfahren mit Silbersalzen) näher beschrieben ist. Chlorsilberkollodien mit Entwicklung sind später in einem besonderen Kapitel des vorliegenden Werkes beschrieben.

1) Phot. Archiv. 1865. S. 184. Phot. Korresp. 1865. S. 247; aus Phot. News. 1865. S. 121.

## SECHSUNDDREISSIGSTES KAPITEL.

# ÜBER DIE BILDUNG VON KOLLODIUM-EMULSIONEN. — PRÜFUNG AUF SILBER- ODER BROMID-ÜBERSCHUSS.

Das Kollodium hat, wie viele andere dickflüssige Lösungen, das Vermögen, feine Niederschläge, welche sich aus wässerigen oder alkoholischen Lösungen bald zu Boden setzen, lange Zeit suspendiert zu halten und zwar in einer so feinen und gleichmäßigen Verteilung, daß eine Emulsion entsteht, welche mit freiem Auge keine Körnchen oder Pünktchen zeigt. (Vergl. hierüber: Lüppo-Cramer, Grundlagen der Negativverfahren, Bd. II, 1. Teil von Eders Ausführlichem Handbuch für Photographie, W. Knapp, Halle a. S. 1927.)

Löst man ein lösliches Bromid, Jodid oder Chlorid in Kollodium auf und setzt dann allmählich alkoholische Silbernitratlösungen zu, so entsteht Brom-, Jod- oder Chlorsilber, welches sich im Kollodium zu einer milchigen Flüssigkeit von solcher Feinheit verteilt, daß der Niederschlag in der Emulsion ungehindert durch Filtrierpapier geht.

Chlorsilberemulsionen und namentlich Bromsilberemulsionen bilden sich auf die erwähnte Art leicht. Dagegen fällt beim Vermischen von Jodsalzkollodium mit Silbernitratlösung das Jodsilber zu Boden und ist schwer in Suspension zu halten. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ist oft ganz klar. Dieses Gemenge von flockigem Jodsilber kann man durch zwei Minuten anhaltendes kräftiges Schütteln emulsionieren, wie Carey Lea[1]) zuerst zeigte. War das Silbernitrat im Überschuß vorhanden (Jodsilber mit überschüssigem Jodkalium usw. würde viel zu wenig lichtempfindlich sein), so zeigt sich der Niederschlag vor dem Schütteln entschieden gelb; er wird jedoch in der fertigen Emulsion

1) Brit. Journ. 1875. S 111. Phot. Korresp. 1875. S. 139.

vollständig weiß. Übergießt man mit der Flüssigkeit im erstererwähnten Zustande eine Platte, so bekommt man eine körnige gelbe Schicht. Die reinen Jodsilberkollodien finden praktisch keine Verwendung.

Für das Negativverfahren hat nur die Bromsilberemulsion oder eine Chlorbromemulsion praktische Bedeutung. In der Praxis werden mehrere Arten der Präparation von Kollodiumemulsionen verwendet. 1. Man gießt die Silberlösung in das Bromkollodium, oder 2. ein Bromsalz in Silberkollodium, oder 3. auch Bromkollodium in alkoholische Silbernitratlösung[1]), welchen letzteren Weg der Verfasser am wenigsten empfiehlt, weil es bei manchen Kollodiumsorten (den stärker nitrierten) vorkommt, daß sie beim Zusammentreffen mit dem Alkohol (welcher zur Lösung des Silbernitrates wasserhaltig ist) gallertartig ausfallen, wobei die Emulsifikation unregelmäßig verläuft. Die ältere Methode, festes, fein gepulvertes Silbernitrat mit dem Bromkollodium zu schütteln, ist weniger zu empfehlen, weil in diesem Falle die Emulsion (der schweren Löslichkeit des Silbernitrates zufolge) sich sehr langsam bildet, ferner das gepulverte Silbersalz von einer Bromsilberkruste eingehüllt wird, wodurch eine vollständige Umsetzung sehr schwer gemacht wird; gewaschene Emulsionen, nach dieser Methode dargestellt, sind aber dennoch gut brauchbar.

Ferner kann man die Emulsion mittels neutraler, saurer oder ammoniakalischer Lösungen mit und ohne Silbernitratüberschuß herstellen, wobei der Charakter der damit gemachten Bilder, insbesondere auch die Schleierbildung beim Entwickeln, beeinflußt wird, wie weiter unten erwähnt werden wird; ammoniakalische Emulsionen stellt man stets mit überschüssigem löslichen Bromid her; sie sind etwas empfindlicher, als jene ohne Ammoniak, jedoch gleicht der Zusatz von Silbernitrat oder Eosinsilber die Empfindlichkeitsdifferenz so ziemlich wieder aus.

## Über Verhältnisse der Chemikalien bei der Darstellung von Kollodium-Emulsion und über die Probe auf überschüssiges Silbernitrat oder Bromsalz.

Bei der Herstellung von Emulsion handelt es sich um möglichst feine Verteilung von Bromsilber und das Vermeiden einer flockigen Ausscheidung von Bromsilber; ferner um das richtige Verhältnis

---

2) Bardy; Audra, Phot. Korresp. 1877. S. 221. Bull. Soc. franç.

von löslichem Bromsalz (resp. Chlorsalz) zum Silbernitrat, von Pyroxylin zum Kollodium und um die richtige Zusammensetzung der Lösungsmittel.

Es kann das Bromsilber sich im Kollodium flockig ausscheiden, wenn die Bromsalz- und Silbernitratlösungen zu konzentriert waren oder man beide zu rasch mischte. Bei Gegenwart von überschüssigem Silbernitrat bilden sich Flocken seltener, als mit überschüssigem löslichen Bromid [1]). Bei hinreichender Verdünnung entstehen feine Emulsionen, besonders wenn sowohl das Bromsalz als das Silbernitrat vor dem Mischen mit Kollodium versetzt waren und auf diese Weise der Bromsilberniederschlag in dickflüssiger Lösung entsteht; auch sehr gelindes Erwärmen ist dem Entstehen eines feinzerteilten Niederschlages günstig; bei 0 Grad C entstehen sehr leicht großflockige Niederschläge.

Besonders fein wird die Emulsion, wie Jonas zeigte [2]), wenn man das Bromsalz mit Kollodium unter Zusatz von Essigsäure mischt und dann eine ammoniakalische Lösung von Silbernitrat in Alkohol zusetzt; das aus ammoniakalischer Silberlösung unter diesen Verhältnissen gefällte Bromsilber gibt sehr feinkörnige Emulsionen, welche sich nicht flockig ballen, auch dann nicht, wenn überschüssiges Bromid zugegen ist. Der Zusatz von Essigsäure muß so berechnet werden, daß nach beendigtem Mischen die Emulsion deutlich sauer reagiert. Natürlich müssen alle diese Emulsionen gewaschen werden.

Man hat verschiedene Arten von Kollodiumwollen für Emulsionen empfohlen und zwar meistens sogen. kurzfaserige, d. h. solche, welche bei hoher Temperatur dargestellt sind und mürbe Kollodiumhäutchen geben.

Der Verfasser legt auf die Sorte der Kollodiumwolle nicht allzugroßen Wert und hat sich überzeugt, daß man mit den meisten Handelssorten von Kollodiumwolle, welche zum nassen Kollodiumverfahren tauglich ist, auch Emulsionen herstellen kann. Es muß jedoch — nach den Erfahrungen des Verfassers — die verwendete Kollodiumwolle derartig nitriert sein, daß sich 4 g Kollodiumwolle in 100 ccm Äther-Alkohol (1:1) rasch und klar lösen lassen; ferner

---

1) Entsteht ein flockiger Niederschlag bei Gegenwart von überschüssigem löslichen Bromid, so kann man die Flocken nur sehr schwer durch heftiges Schütteln emulsifizieren und gibt diese Emulsion lieber verloren. Nach Zusatz von überschüssigem Silbernitrat emulsifizieren sich aber die Flocken beim Schütteln bald wieder.

2) S. Phot. Korresp. 1891; Eders Jahrbuch f. Photogr. 1892. S. 35.

muß diese Lösung einen Zusatz von 14 Prozent Wasser vertragen, ohne sich zu trüben oder entmischt zu werden; diese 4prozentige, mit Wasser versetzte Kollodiumlösung muß auf Glas gegossen vollkommen klar eintrocknen und genügend fest anhaftende Schichten bilden. Die Viskosität der Lösung muß derartig sein, daß sie sich auf Glas vergießen läßt.

Im allgemeinen ist es empfehlenswert, den Alkohol und Äther sowohl während des Mischens der Emulsion, als auch beim schließlichen Auflösen der fertigen getrockneten Kollodiumemulsion zu gleichen Teilen oder einen geringen Ätherüberschuß zu nehmen. Der Alkohol muß 96prozentig sein.

Das Verhältnis von Kollodiumwolle zum Bromsilber ist nicht ohne Einfluß. Auf je 1 g Kollodiumwolle können ungefähr 1,5 bis 3 g Bromsilber kommen, oder auf 1 Liter Kollodiumemulsion ungefähr 50 g Bromsilber. Silberarme Emulsionen geben dünne Schichten und kraftlose, flaue Negative. — Emulsionen, welche bei gleichem Bromsilbergehalt sehr viel Kollodiumwolle enthalten, liefern transparentere Schichten, als solche mit geringerem Gehalt an Kollodiumwolle; bei steigendem Gehalte an Bindemittel sinkt die Deckkraft der Emulsion, wie insbesondere Gaedicke zeigte (Eders Jahrb. f. Photogr. für 1892. S. 100).

Die zu Zwecken der Autotypie in den Handel gebrachten Bromsilberkollodien enthalten pro 100 ccm durchschnittlich 1,4 bis 1,5 g Pyroxylin und mindestens etwa 5 g Bromsilber.

Bei der Herstellung einer Emulsion muß man genaue Kenntnis haben, in welchen Gewichtsverhältnissen sich das Bromsalz und das Silbernitrat wechselseitig umsetzen, d. h. man muß die „äquivalenten Gewichtsmengen“ kennen. Dieselben lassen sich mit Leichtigkeit aus den chemischen Formeln berechnen; allein der Bequemlichkeit halber mag hier eine Tabelle Platz finden, welche angibt, wieviel 170 Gewichtsteile Silbernitrat von verschiedenen Brom-, Jod- und Chlorsalzen zur Umsetzung verbrauchen. Hierbei ist Reinheit der Chemikalien vorausgesetzt.

170 Gewichtsteile Silbernitrat erfordern zur völligen Umsetzung in Bromsilber, beziehungsweise Chlor- oder Jodsilber folgende äquivalente Mengen von Salzen (in reinem Zustande):

| | | |
|---|---|---|
| 119,1 | Gewichtsteile | Bromkalium (KBr), |
| 139 | „ | kristallisiertes Bromnatrium ($NaBr + 2H_2O$), |
| 103 | „ | wasserfreies Bromnatrium (NaBr), |
| 98 | „ | Bromammonium ($NH_4Br$), |

| | | |
|---|---|---|
| 136 | Gewichtsteile | wasserfreies Bromkadmium ($Cd\,Br_2$), |
| 172 | ,, | kristallisiertes Bromkadmium ($Cd\,Br_2 + 4\,H_2O$), |
| 112,5 | ,, | Bromzink ($Zn\,Br_2$), |
| 126,33 | ,, | Bromammoniumkadmium ($2\,NH_4\,Br \cdot 2\,Cd\,Br_2 + H_2O$)[1]), |
| 166,1 | ,, | Jodkalium ($KJ$), |
| 145 | ,, | Jodammonium ($NH_4\,J$), |
| 183 | ,, | Jodkadmium ($Cd\,J_2$), |
| 159,5 | ,, | Jodzink ($Zn\,J_2$), |
| 74,6 | ,, | Chlorkalium ($K\,Cl$), |
| 58,5 | ,, | Chlornatrium ($Na\,Cl$), |
| 53,5 | ,, | Chlorammonium ($NH_4\,Cl$), |
| 55,5 | ,, | Chlorkalzium ($Ca\,Cl_2$), |
| 109,5 | ,, | kristallisiertes Chlorkalzium ($Ca\,Cl_2 + 6\,H_2O$), |
| 47,5 | ,, | Chlormagnesium ($Mg\,Cl_2$), |
| 101,5 | ,, | kristallisiertes Chlormagnesium ($Mg\,Cl_2 + 6\,H_2O$), |
| 79,2 | ,, | Chlorstrontium ($Sr\,Cl_2$), |
| 133,2 | ,, | kristallisiertes Chlorstrontium ($Sr\,Cl_2 + 6\,H_2O$), |
| 68 | ,, | wasserfreies Chlorzink ($Zn\,Cl_2$), |
| 119 | ,, | kristallisiertes Chlorkobalt ($Co\,Cl_2 + 6\,H_2O$), |
| 85,25 | ,, | kristallisiertes Chlorkupfer ($Cu\,Cl_2 + 2\,H_2O$). |
| 42,4 | ,, | Chlorlithium ($Li\,Cl$). |

Absolut genaue Umsetzung des Bromsalzes und Silbernitrats in äquivalenten Mengen erscheint praktisch fast unmöglich; es wird bald der eine, bald der andere Bestandteil vorwalten. Es ist demzufolge sicherer, die Vorschriften zur Emulsionsbereitung so zu berechnen, daß je nach Bedarf das Silbernitrat oder das Halogensalz sich mit Sicherheit im Überschuß befindet.

Um sich zu überzeugen, ob in einer Kollodiumemulsion das Bromsalz oder Silbernitrat vorherrscht, nimmt man folgende Probe vor:

Man gießt einige Kubikzentimeter Emulsion in das fünffache Volumen destilliertes Wasser, schüttelt und filtriert ab. Das Filtrat teilt man in zwei Teile. Zu einem Teile fügt man einige Tropfen Bromkaliumlösung; trübt sich die Flüssigkeit, so war überschüssiges Silbernitrat vorhanden. Zum anderen Teile gibt man etwas reine Silbernitratlösung; eine Trübung zeigt überschüssiges lösliches Brom- oder Chlorsalz an. War die Emulsion beim Mischen ammoniakalisch, so ist es notwendig, das Filtrat zuvor mit verdünnter Salpetersäure schwach anzusäuern.

Weniger genau, aber bequemer und für die Praxis ausreichend,

---

1) Eders Doppelsalz, dargestellt durch Auflösen von 350 T. kristallisiertem Bromkadmium und 100 T. Bromammonium in Wasser und Abdampfen zur Kristallisation.

ist folgende Probe: Man gibt in eine Eprouvette einige Kubikzentimeter einer Lösung von reinem (chlorfreien) neutralen chromsauren Kali und gibt einige Tropfen der Emulsion hinein. Färbt sich die ausgeschiedene Emulsion rötlich (Bildung von Silberchromat), so war Silbernitrat zugegen. Man kann auch einige Tropfen der Emulsion auf einer Glasplatte ausbreiten, läßt erstarren und bringt eine Lösung von Kaliumchromat (1:10) darauf; entsteht ein roter Fleck, so war ein Überschuß von Silbernitrat vorhanden.

Es ist beachtenswert, daß die Rötung von Silbernitrat mit neutralem Kaliumchromat bei Gegenwart von viel Säure oder viel Ammoniak nicht eintritt.

Spuren von Silbernitrat oder überschüssigem Chlorid lassen sich in gewaschenen Bromsilber-Emulsionen auf analytischem Wege kaum erkennen, obschon das photographische Verhalten dadurch beeinflußt wird.

### Über den Einfluß verschiedener Bromsalze auf die Emulsion.

Zur Herstellung von Emulsion ist es nicht gleichgültig, welches Bromsalz man verwendet. Bromkalium ist zu schwer in Alkoholäther löslich; Bromkadmium wäre genug löslich, macht aber das Kollodium schleimig. Bromzink gibt sehr gute Emulsionen und löst sich gut in Alkohol, leider ist es sehr zerfließlich und nicht immer von genügender Reinheit. Man benutzt meistens Bromammonium, welches sich wohl schwierig in Alkohol löst, aber dennoch reichlich genug, um Emulsionen damit herstellen zu können; es ist namentlich für ammoniakalische Emulsionen zu empfehlen, weil Ammoniak Kadmium- und Zinksalze fällt. Sehr gut ist Lithiumbromid, das sehr leicht in Ätheralkohol löslich, aber kostspieliger ist. Für nicht ammoniakalische Emulsionen ist Bromzink sehr vorteilhaft, weil es sahnige, gut deckende Bromsilberschichten gibt, welche besonders bei orthochromatischen Platten gute Dienste leisten.

Warnerke stellte Versuche mit verschiedenen Bromiden mit seiner Emulsion mit Silbernitratüberschuß an[1]) und fand, daß in betreff ihres Verhaltens in der Kollodiumemulsion sie folgendermaßen zu ordnen sind (das empfindlichste, intensivste usw. voran):

---

1) Journal Phot. Soc. of Great Britain. Phot. Korresp. 1876. S. 49 und 151. Phot. News. 1876. S. 85 und 146.

I. Versuchsreihe. — Empfindlichkeit: Zink, Kadmium, Natrium, Eisen, Ammonium, Kalium, Brom, Uran.

Intensität: Brom, Zink, Uran, Ammonium, Kadmium, Natrium, Kalium, Eisen.

Schleierbildung: Kadmium, Eisen, Natrium, Ammonium.

Blaufärbung im direkten Lichte: Zink, Kadmium.

Grünfärbung im direkten Lichte: Eisen, Brom.

Empfindlichkeit für gelbes Licht: Zink, Kalium, Ammonium, Brom.

Warnerke bemerkt, daß Bromzink eine sehr sahnige und empfindliche Emulsion gibt.

Die II. Versuchsreihe Warnerkes enthält folgende Bromide:

Empfindlichkeit: Barium, Kalzium, Mangan, Lithium, Magnesium, Strontium, Kupfer.

Intensität: Kupfer, Lithium, Barium, Magnesium, Strontium, Mangan, Kalzium.

Empfindlichkeit für gelbes Licht: Kalzium, Naphthalin, Barium, Strontium, Kupfer, Lithium, Mangan, Äthylal, Methylal.

Die Emulsion selbst erschien mit den Bromiden von Barium am stärksten opak, mit Lithium am dünnsten. Schleierlos arbeiteten nur Kalzium, Lithium und Strontium; alle anderen gaben (ohne Königswasser) Schleier. Mit der I. Versuchsreihe verglichen, erscheint Barium noch empfindlicher als Zink; Strontium, Kalzium und Lithium halten gleichfalls den Vergleich mit Zink aus. Kupfer ist klar und sehr hart.

Nach Bank ist Bromzink am besten, dann folgt Bromkadmium. Diese beiden geben sahnige dichte Emulsionen, Bromammonium und Bromkalium aber dünne[1]), das sind feinkörnige.

---

Bromsilberkollodium konnte bis jetzt nicht mit jener Empfindlichkeit hergestellt werden, wie Bromsilbergelatine, ja es gelang nur schwer die Empfindlichkeit des nassen Kollodiumverfahrens zu erreichen. Allerdings wird Bromkollodium in Ätheralkohol durch Erwärmen empfindlicher[2]), ebenso durch langes

---

1) Brit. Journ. Phot. 1883. S. 236. Phot. Wochenbl. 1883. S. 163.

2) Nach Farmer stieg beim Kochen mit Rückflußkühler die Empfindlichkeit von Bromsilberkollodium (mit Ätheralkohol) aufs Doppelte, war aber noch immer 32 mal geringer als gekochte Bromsilbergelatine (Brit. Journ. Phot. 1883. S. 342. Phot. Wochenbl. 1883. S. 230.

SLUB
Wir führen Wissen.

Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, sowie bei Gegenwart von Ammoniak; jedoch ist dieser Empfindlichkeitszuwachs nicht bedeutend und genügt nicht, um Bromsilbergelatine zu erreichen. Es steigt wohl die relative Empfindlichkeit gegen Rot, aber das Bromsilber wird grobkörnig und schleierig, somit praktisch nicht verwendbar.

## SIEBENUNDDREISSIGSTES KAPITEL.

# REIFEN VON BROMSILBER-KOLLODIUM-EMULSION. — KOMBINIERTE KOLLODIUM- UND GELATINE-EMULSION.

Unter dem „Reifen“ des Bromsilberkollodiums versteht man dessen freiwillige Steigerung der Empfindlichkeit nach längerer Zeit. Erwärmung hat hierbei beschränkten Einfluß, weil der Äther bei sehr niedriger Temperatur siedet, und das Bromsilber für gewöhnliche photographische Zwecke nicht günstig beeinflußt wird, wenn auch ein gewisser Effekt stattfindet, der auf S. 210 und 231 beschrieben wurde.

Die Zusammensetzung der Emulsion ist von Einfluß auf das „Reifen“. Bromsilberkollodium mit überschüssigem Silbernitrat reift merklich schon bei gewöhnlicher Temperatur in mehreren Stunden oder 1 bis 2 Tagen. Carey Lea war einer der ersten, der darauf hinwies, daß solche ungewaschene Emulsionen nach 1—2tägigem Stehen ungefähr doppelt so empfindlich werden (Phot. Archiv 1868, S. 133; 1870, S. 38). Dabei ändert sich die Farbennuance des Bromsilbers und etwas die Korngröße; dann tritt aber rasch Verschleierung ein. Deshalb unterbricht man dann den Reifungsprozeß durch Zusatz von überschüssigem löslichen Brom- oder Chlorsalzen, worauf sich mehrere Methoden der Emulsionsherstellung gründen.

Bromsilberkollodium mit überschüssigem löslichen Bromid reift beim Stehen sehr wenig (selbst nach mehreren Wochen) nach. Die Emulsion wird beim Stehen nach einigen Tagen allerdings mehr sahnig und arbeitet etwas kräftiger. Bromsilberkollodium mit überschüssigem Halogensalz reift sehr rasch bei Gegenwart von Ammoniak. Darauf gründen sich praktische Methoden der Herstellung von Emulsionen. Bei längerer Einwirkung von Ammoniak aber wird das Pyroxylin zersetzt, wird dünnflüssig, das Bromsilber grob-

körnig und später schleierig. Deshalb wird das Ammoniak nach dem Mischen möglichst bald ausgewaschen oder durch Säuren (Essigsäure oder andere schwache Säuren) neutralisiert, was später eingehender besprochen wird.

Herrscht beim Mischen der Emulsion das lösliche Bromsalz (z. B. Bromammonium) vor und läßt man diese Mischung längere Zeit stehen, so reift das Bromsilber etwas und zwar unter steigender Vergrößerung des Kornes; bei Gegenwart von Ammoniak wird diese Kornvergrößerung bei Gegenwart von überschüssigem Bromammonium beschleunigt, was aber unerwünscht ist. — Führt man dagegen bei der Mischung der Emulsion mit löslichem Bromid und Chlorid die Emulsion in eine Chlorbromemulsion (mit kleinem Chlorsilbergehalt) mit überschüssigem löslichen Chlorid über, so erfolgt keine so starke Kornvergrößerung; dies führte A. Hübl zu seiner Variante der Wolframschen Emulsion mit Silbernitratammoniak und Chlorbromid (s. S. 224).

Bei Gegenwart von Essigsäure vergröbert sich, auch mit überschüssigem löslichen Bromid das Bromsilberkorn nicht; das führte zur J o n a s emulsion (s. S. 206).

A. H ü b l [1]) schildert das Reifen der Kollodium-Emulsion folgendermaßen: Bei einem Überschuß von Bromsalz geht der Prozeß so langsam vor sich, daß man erst nach 1 bis 2 Wochen eine Veränderung wahrnimmt. Die Emulsion ist dichter geworden, erscheint in der Durchsicht bräunlich und erhält sich dann unverändert in diesem Zustande. Ein Zunehmen der Lichtempfindlichkeit ist bei diesem Reifungsprozeß nicht zu konstatieren. Ist aber Silbernitrat im Überschuß, so zeigt die Emulsion häufig schon nach einigen Stunden ein gänzlich verändertes Aussehen, sie liefert in der Durchsicht graublaue Schichten und ihre Empfindlichkeit ist auf das Doppelte gestiegen. Noch rascher wächst das Korn bei Gegenwart von Ammoniak, gleichzeitig wird aber das Kollodium dünnflüssig, die Empfindlichkeit nimmt nicht zu, dagegen ist nach längerere Wirkung des Ammoniaks die Bildung eines dichten Schleiers beim Entwickeln nicht zu vermeiden.

Aus diesen Tatsachen folgt:

1. Emulsionen mit Bromsalzüberschuß sollen, um die Deckkraft der Schicht zu steigern, 8 bis 14 Tage reifen;
2. Emulsionen mit Silbernitrat-Überschuß lasse man so lange reifen, bis die Emulsion in der Durchsicht violettgrau erscheint. Ein längeres Stehenlassen ist nicht zu empfehlen, weil das Korn zu grob wird und eine weitere Zunahme der Empfindlichkeit kaum mehr stattfindet (sondern es tritt Schleierbildung ein).

   Ist der angegebene Zustand der Emulsion eingetreten, so fällt man mit Wasser oder überführt den Silbernitrat-Rest in Chlorsilber.
3. Emulsionen mit Ammoniakzusatz müssen nach ihrer Herstellung sogleich von diesem befreit werden, indem man sie mit Wasser ausfällt oder mit Essigsäure versetzt.

Über Reifungserscheinungen des Bromsilberkollodiums in w a r m e n wässerigen Gelatinelösungen s. Seite 186 und 231 „Bromsilberkollodiumtrockenplatten).

---

1) H ü b l, „Die Kollodium-Emulsion“. 1894. W. Knapp, Halle a. S.

## ACHTUNDDREISSIGSTES KAPITEL.

# WIRKUNG VON ÜBERSCHÜSSIGEM SILBERNITRAT ODER LÖSLICHEM BROM- ODER CHLORSALZ, BDOMSILBERKOLLODIUM. — REIFUNGSERSCHEINUNGEN.

Es ist nicht gleichgültig, ob das Bromsilber bei der Darstellung von Kollodiumemulsion mit überschüssigem löslichen Bromid oder überschüssigem Silbernitrat gefällt wird. Selbst wenn man nach dem Mischen die Emulsion noch so gut mit Wasser wäscht und die überschüssigen löslichen Salze tunlichst entfernt, ist ein Unterschied im photographischen Verhalten des Bromsilbers bemerkbar.

**Mischung von Bromsilberkollodium mit überschüssigem Silbernitrat.**

Bromsilber mit überschüssigem Silbernitrat hergestellt, erscheint in dünnen Schichten bei auffallendem Lichte weißlich und läßt mehr Licht vom violetten, als vom roten Ende des Spektrums durchdringen. Es ist selbst nach dem sorgfältigsten Waschen mit Wasser, bis dieses keine Reaktion auf Silbernitrat mehr gibt, bei der alkalischen Entwicklung in halbtrockenem Zustande noch merklich — ungefähr zweimal — lichtempfindlicher als das mit überschüssigem löslichen Bromid erzeugte und ist nicht nur durch das Licht, sondern auch durch den chemischen Entwickler leichter als letzteres reduzierbar. Der Grund dieser höheren Lichtempfindlichkeit mag hauptsächlich in Spuren von adsorbiertem Silbernitrat liegen, welche hartnäckig dem Bromsilberkollodium anhaften und kaum mit kochendem Wasser entfernt werden können. Silbernitrat ist ja auch in anderen Fällen, z. B. bei Jod- und Bromsilber, mit physikalischer Entwicklung ein guter Sensibilisator. Daß wirklich das Silbernitrat die Ursache der gesteigerten Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers ist, zeigt das folgende Experiment. Wenn dem gewaschenen Bromsilber 0,1 bis zu 1 Prozent Silbernitrat zugesetzt wird, steigt seine Lichtempfindlichkeit um das Zwei- bis

Dreifache, so daß nur $^1/_2$ bis $^1/_3$ jener Belichtungszeit, die für das vom Silbernitratüberschuß durch Waschen befreite Bromsilber erforderlich ist, angewendet werden darf. (Diese Angaben des Verfassers [1885, 1. Auflage dieses Werkes] fanden später ihre Bestätigung durch die Arbeiten Hübls, s. Eders Jahrbuch f. Phot. für 1892. S. 274). Bei der Vermehrung des Silbernitratüberschusses über 2 bis 3 Prozent erweist sich die Steigerung der Lichtempfindlichkeit nach dem Mischen der Emulsion nicht viel bedeutender und verläuft der Entwicklungsprozeß des latenten Lichtbildes unregelmäßig, d. h. es tritt eine allgemeine Schwärzung der Schicht ein. — Bemerkt muß noch werden, daß bei Gegenwart von Spuren des Silbernitrates die Umwandlung des flockigen Bromsilbers in das feinzerteilte leichter erfolgt, als bei Gegenwart von löslichem Bromid (Eder. 1885).

Fällt man eine mit Silbernitratüberschuß hergestellte Emulsion mit Wasser und löst sie wieder in Ätheralkohol auf, so erhält man eine Emulsion, die zwei- bis dreimal so empfindlich ist, als wenn bei der Darstellung Bromid im Überschuß geblieben wäre. Wird der Silberüberschuß vor dem Fällen durch ein Chlorsalz eliminiert, so sinkt zwar etwas die Empfindlichkeit; sie ist aber noch immer wesentlich höher als bei mit Bromidüberschuß erzeugten Emulsionen (Hübl. 1894).

Die mit Silbernitrat-Überschuß hergestellte Bromsilber-Kollodiumemulsion ist wohl sehr empfindlich, neigt aber zu Verschleierungen.

Es hatte schon Bolton 1865 dem Bromammonium um $^1/_{10}$ Silbernitrat mehr zugesetzt, als zur gegenseitigen Umsetzung notwendig ist [1]); er gab an, daß wenig Silbernitrat unempfindlich mache, dagegen die Empfindlichkeit mehr hebe, für gewöhnlich aber nahm er überschüssiges Bromid mit einem organischen Sensibilisator [2]), ebenso Sayce. Carey Lea [3]) sprach sich für einen Überschuß von Silbernitrat aus, um höhere Empfindlichkeit zu erlangen; er nahm sogar 40 Proz. mehr Silbernitrat als zur Umsetzung der Bromide nötig ist. Stuart Wortley ließ das Silbernitrat vorwalten [4]); ebenso Gough [5]).

Wilson fand ebenfalls, daß das Bromsilber bei Gegenwart von Silbernitrat viel empfindlicher sei, jedoch soll nicht mehr Silbernitrat als $^1/_4$ g pro 100 g Emulsion überschüsssig vorhanden sein; mit mehr überschüssigem Silbernitrat ist dann die Empfindlichkeit wohl größer, aber es treten Flecken beim Entwickeln auf [6]).

---

1) Phot. Archiv (1866). 7, S. 53.

2) Selbst noch im Jahre 1874 (Brit. Journ.).

3) Carey Lea, Phot. Archiv (1867). S. 132. Phot. Mitt. 1867. 4, S. 313; ferner Phot. Mitt. 1870. 7, S. 96, 277; aus Philadelph. Phot.

4) Phot. Mitt. 1871. 8, S. 90; aus Brit. Journ.

5) Brit. Journ. 1874. S. 329.

6) Phot. News. 1869. Bull. Soc. franç. 1869. S. 235.

Diese Beispiele zeigen, daß man früher den sensibilisierenden Einfluß des Silbernitrates auf Bromsilber-Kollodium kannte. Trotzdem erhielt man nicht immer die gewünschten Resultate, weil man von einem Vorurteil befangen, immer ein Präservativ (Tannin, Gallussäure usw.) aufgoß[1]), dieses wohl teilweise durch Waschen wieder entfernte, aber immerhin durch die gleichzeitige Anwesenheit von Silbernitrat und zersetzlichen organischen Substanzen häufig den Keim zu Selbstzersetzungen legte, welcher beim Aufbewahren der Platte die Empfindlichkeit raubte und Schleier verursachte.

Die Tatsache, daß das mit Silbernitrat-Überschuß präparierte Bromsilber durch organische Präservative (Tannin, Kaffee, Morphin usw.) nicht immer gewinne, ja häufig sogar verliere, ist erst später erkannt worden.

Banks[2]) veröffentlichte in späteren Publikationen, daß Emulsionen, selbst nur mit kleinem Silbernitratüberschuß, nur genügend haltbar bei Gegenwart von salpetersauren Metallsalzen (z. B. Zinknitrat in ungewaschener Kollodiumemulsion aus Bromzink) sind.

Bei der Anwendung eines Silbernitratüberschusses bei der Kollodiumemulsionsbereitung muß eine schleierwidrige Substanz angewendet werden, sonst gelingt es kaum, eine klar arbeitende Emulsion zu erhalten; diese besitzen wir in Säuren oder sauren Metallsalzen. Carey Lea machte auf diesen Umstand 1870 aufmerksam. Ihm folgten andere Experimentatoren und verleibten der mit überschüssigem Silbernitrat dargestellten Emulsion meistens Königswasser (2 bis 6 Tropfen pro 100 ccm Emulsion) ein; so Wortley[3]), Gough[4]), Warnerke[5]), Hübl u. a.

Tatsächlich ist die Wirkung des Königswassers[6]) eine überraschende. Sogar eine schleierig arbeitende oder durch Zutritt von fremdem Licht verdorbene Emulsion kann durch dieses Mittel verbessert werden. Das Königswasser wirkt vortrefflich, besser als Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, besser auch als Metallsalze, wie Urannitrat, obschon auch letzteres beiträgt die Platte klar zu halten. Allerdings sind die mit Königswasser versetzten Emulsionen ein wenig unempfindlicher, sie geben etwas weniger dichte Negative. Zu viel Königswasser aber raubt die Empfindlichkeit fast ganz, namentlich, wenn dadurch das freie Silbernitrat ganz zersetzt wurde.

---

1) Carey Lea bis in die neueste Zeit, Wortley, Cooper, Gough.

2) Brit. Journ. Phot. 1886. S. 273. Phot. Wochenbl. 1883. S. 245.

3) Phot. Mitt. 1871. Bd. 8, S. 90; aus British Journ. of Phot. Später aber aufgegeben und statt Königswasser ein lösliches Chlorid hinzugefügt (Phot. Mitt. 1871. Bd. 8, S. 230); schließlich ging Wortley zum Urannitrat über.

4) Brit. Journ. of Phot. 1874. 329.

5) Bull. Belge. 4, 35. Phot. Korresp. 1878. 15, 235. Phot. Mitt. 1878. 14, 301.

6) Zur Herstellung von Königswasser erwärmt man 2 Teile konz. Salzsäure und 1 Teil konz. Salpetersäure bis zur Gelbfärbung.

Das Urannitrat, welches Wortley im Bromsilber-Kollodium-Prozeß im April 1872 einführte [1]), wirkt der Neigung zu verschleiern entgegen, welche sich bei Anwesenheit von Silbernitrat zeigt. Hauptsächlich kommt dabei die saure Reaktion (die es nach Wortley immer haben muß, sonst setzt er Salpetersäure zu) in Betracht und diese hat wirklich die gewünschte Wirkung. Urannitrat wirkt nicht so radikal wie Königswasser, ist aber auch nicht mit so viel Vorsicht anzuwenden. Kupfernitrat und Kobaltnitrat sollen nach Carey Lea [2]) ebenfalls die Reinheit erhöhen.

Die bekannteste, ältere Emulsion mit überschüssigem Silbernitrat, die gewaschen und dann als Trockenplatte verwendet wurde, ist Warnerkes Methode (1878). Sie enthält so viele interessante Aufschlüsse über die Emulsion und war der Ausgangspunkt späterer Methoden (s. S. 220), daß wir sie hier etwas näher beschreiben wollen, ohne sie bei dem gegenwärtigen Stande des Verfahrens zu empfehlen.

### Warnerkes Kollodiumemulsion mit überschüssigem Silbernitrat.

Warnerkes Prozeß wurde im Jahre 1878 von der „Association Belge de Photographie" mit einem Preise ausgezeichnet. Hierbei wird Bromsilber mit überschüssigem Silbernitrat dargestellt, dann Königswasser zugesetzt und gefällt. Die Emulsion wurde ohne Präservativ verwendet.

Wir teilen diese Emulsionsmethode mit, weil sie eine der besten mit Silbernitratüberschuß ist und der Ausgangspunkt einer 1890 und später gebräuchlichen Methode zur Herstellung von Autotypie-Emulsionen war. die Hübl (in Form von Chlorbromemulsion nach Beseitigung des Silbernitrat-Überschusses) weiter ausbildete (s. S. 224); das Verfahren ist aber nicht so gut, wie die später eingeführten Emulsionen.

Bereitung der Warnerke-Emulsion:

| | |
|---|---|
| Alkohol 125 ccm<br>Äther 125 „ | . . . . . 250 ccm |
| Pyroxylin (völlig löslich) | . . . . . 11 g |
| Kristallisiertes salpetersaures Silber | . . 21 „ |
| Bromzink, kristallisiert | . . . . . 11—12 „ |
| Königswasser | . . . . . 5 ccm. |

Hat man nun durch Schütteln die Kollodiumwolle vollständig gelöst, so löst man die 21 g Silbernitrat in einer so möglichst geringen Menge destillierten Wassers unter Erwärmen, dann setzt man fünf bis sechs Tropfen konzentr. Salpetersäure zu und gießt nun diese Silberlösung in ganz kleinen Portionen in das Kollodium, indem man nach jedem Zusatz die Flasche stark umschüttelt. Es kommt zuweilen vor, daß das Silbernitrat, wenn es ins Kollodium kommt, sich in Kristallen niederschlägt, aber das schadet nichts.

---

1) Phot. Mitt. 1872. 9, 41; aus Phot. News. 30 g Rohkollodium, 0,437 g wasserfreies Bromkadmium. 1,875 Urannitrat, 1,125 Silbernitrat.

2) Phot. Mitt. 1873. Bd. 10, 120; aus Brit. Journ. Gilt für ungewaschene Emulsionen.

Das Bromzink, welches vorher in einer kleinen Quantität Alkohol aufgelöst wurde, wird in sehr kleinen Portionen zugesetzt, indem man nach jedem Zusatze die Flasche kräftig umschüttelt. Die Emulsion ist sahnig, weißlich im auffallenden Lichte und orange im durchscheinenden Lichte. Nach Ansicht Warnerkes kann das Bromzink lieber sauer als neutral sein, und soll einen Überschuß von Bromwasserstoffsäure enthalten.

Man muß jedoch darauf achten, daß ein kleiner Teil des Silbernitrats unzersetzt im Überschuß bleibt und sich nicht in Bromsilber verwandelt. Das beste Verhältnis ist nach Warnerke das, daß von 17 Teilen Silbernitrat 14 in Bromsilber übergehen und 3 Teile unzersetzt bleiben.

Untersuchung der Emulsion mit Reagentien. Wenn das ganze Quantum Bromzink zugesetzt ist, so tut man gut, sich zu versichern, ob auch wirklich in der Emulsion ein Überschuß von nicht zersetztem salpetersauren Silber geblieben ist (vergl. S. 208 und 217).

Zusatz des Königswassers. Alle Bromsalze, außer Bromlithium und Bromstrontium geben bei der Warnerke-Emulsion Schleier. Dieser soll durch Zusatz von Königswasser verhindert werden. Soll das Königswasser brauchbar sein, so muß es orangerot aussehen. Man mische zur Herstellung desselben 1 T. Salpetersäure (chem. rein) mit 2 T. Salzsäure. Man setzt die oben angegebenen 5 ccm tropfenweise zu und schüttelt nach jedem Zusatze kräftig die Flasche.

Untersuchung der Emulsion. Nach dem Zusatze des Königswassers stellt man dieselbe Untersuchung auf Silbernitrat-Überschuß an (S. 208.)

Das Waschen der Emulsion. Dies verrichtet man am einfachsten in der Weise, daß man die Emulsion in einem dünnen Strahle in ein Gefäß gießt, in welches man zugleich aus einem Hahne einen Wasserstrahl hineinschießen läßt, während man die Flüssigkeit zugleich mittels eines Glasstabes umrührt. Die niedergeschlagene Emulsion mit dem Bromsilber sammelt man auf einem Stück Leinwand, welches über einen Trichter gezogen ist und wäscht einige Minuten lang unter einem Wasserhahne. Die auf der Leinwand befindliche Masse wird gut ausgedrückt, indem man die Leinwand zusammendreht, worauf man sie in Alkohol bringt, um die letzten Spuren von Wasser so viel als möglich zu entfernen; dann bringt man sie wiederum auf ein Stück Leinwand und drückt sie nochmals aus. Dieses Trocknen mittels Alkohols ist besser als das Trocknen durch Wärme, wodurch die Empfindlichkeit der Emulsion leidet.

Diese Waschung kann sofort vorgenommen werden, wenn man die letzten Tropfen Königswasser zugesetzt hat, aber es ist besser, einige Tage oder selbst Wochen damit zu warten, je nach den Umständen. Eine genaue Vorschrift läßt sich da nicht geben, man muß es von Zeit zu Zeit mit einer kleinen Quantität der Emulsion versuchen, um zu sehen, ob sie bereits alle nötigen Eigenschaften hat.

Wiederauflösen der Emulsion. Der so gewaschene und getrocknete Niederschlag kann nun zur definitiven Herstellung der Emulsion verwendet werden. Man bringt den Niederschlag in eine Flasche, setzt nach und nach eine Mischung von gleichen Raumteilen Alkohol und Äther zu und schüttelt die Flasche kräftig, bis die Emulsion die richtige Konsistenz hat.

Man erkennt dies dadurch, daß man eine Platte mit der Emulsion übergießt, in derselben Weise, als wenn man einen Kollodiumguß macht. Sobald die Schicht erstarrt ist, muß sie im durchfallenden Lichte durchscheinend erscheinen, aber doch eine gewisse Dichtigkeit zeigen und keine Streifen haben. Soll die Emulsion gut sein,

so muß sie in der Durchsicht orangerot erscheinen und in der Aufsicht eine brillante, leicht bläuliche Oberfläche zeigen.

Man filtriert die Emulsion durch einen kleinen Ballen Hanf, den man mit Alkohol angefeuchtet und in den Trichter hineingesteckt hat. Sie hält sich unbegrenzt lange und wird durch das Alter besser; sie verdichtet sich, wird empfindlicher und gibt intensivere Platten. Zeigen sich Schleier, so kann man dieselben zuweilen durch Zusatz von ein paar Tropfen alkoholischer Jodlösung oder Säure vermeiden.

Entwicklung. Zur alkalischen Entwicklung mit Pyrogallol kann man jedes beliebige Alkali verwenden; aber das kohlensaure Ammoniak zieht Warnerke den anderen vor. D. h. er verwendet ganz schwache Entwickler. Z. B. 15 ccm einer Lösung von glasigem Ammoniumkarbonat (1 : 6), 5 Tropfen Bromkaliumlösung (1 : 4), 2 bis 3 ccm alkoholische Pyrogallollösung (1 : 10).

Operationsmanier. Man kann die Emulsionsplatte sowohl naß als trocken verwenden (ohne Präservativ). Nach der Exposition feuchtet man die Schicht mit etwas Alkohol an, um sie etwas aufzuweichen; dann wäscht man unter einem Wasserhahn, bis alle „Fettstreifen" verschwinden. Dann gießt man den Entwickler auf.

Das Fixieren kann mittels Zyankalium oder Fixiernatron geschehen, doch zieht Warnerke Zyankalium vor.

Bromsilber aus überschüssigem löslichen Bromid gefällt, ist im auffallenden Lichte gelb und läßt in dünner Schicht rotes Licht durch.

Wird Bromsilber mit ein wenig überschüssigem Silbernitrat erzeugt, so erleidet es eine variable Abnahme der Lichtempfindlichkeit, je nachdem man das freie Silbernitrat mit Chlornatrium einerseits oder Bromkalium andererseits entfernt. Mit der Vermehrung des Chlornatriums von 0,1 bis auf 5 Prozent bemerkte Eder keine Abnahme der Empfindlichkeit des Bromsilber, woraus folgt, daß dasselbe an und für sich wenig hemmend sei. Anders steht es mit überschüssigen löslichen Bromiden (Bromammonium, Bromkadmium usw.). So drückt z. B. ein Gehalt des Bromsilbers von $1\,^3/_4$ bis 2 Prozent Bromammonium die Lichtempfindlichkeit (gegenüber dem gewaschenen Bromsilber) auf die Hälfte herab; bei weiterer Vermehrung des Bromammoniumüberschusses werden die Schichten noch viel unempfindlicher (Eder, 1885).

Schädlich wirkt überschüssiges Jodkalium in der Emulsion, welches sich allmählich mit dem Bromsilber in Jodsilber umsetzt und die Empfindlichkeit und Kraft raubt (Eder, 1885).

Trotz der geringeren Empfindlichkeit der Emulsionen ohne Silbernitratüberschuß werden solche doch sehr gerne dargestellt, hauptsächlich wegen der Sicherheit betreffs der Klarheit und Haltbarkeit der Platten; die geringere Empfindlichkeit kann man in diesem Falle durch geeignete „Sensibilisatoren" (Eosinsilber usw.) erhöhen, insbesondere, wenn man orthochromatische Emulsionen macht.

## NEUNUNDDREISSIGSTES KAPITEL.

# HERSTELLUNG VON BROMSILBER-KOLLODIUM MIT ÜBERSCHÜSSIGEM LÖSLICHEN BROMID- ODER CHLORID. — BROMCHLOR- UND JODBROMCHLORSILBER.

Zur Herstellung farbenempfindlicher Bromsilberkollodien, deren Mutteremulsion in gewaschenem, haltbarem Zustande (als reine, ungefärbte Emulsion) erzeugt wird, kommt wohl hauptsächlich beim Emulsionieren ein Überschuß von Bromammonium in Betracht, oder ein kleiner Überschuß von löslichem Chlorid (Chlorzink, Chlorstrontium, Chlorlithium usw.), wonach Fällen mit Wasser und Waschen erfolgt.

### Herstellung der Emulsion mit überschüssigem Silbernitrat und Beseitigung desselben nach beendigtem Reifen.

Es empfiehlt sich, die Kollodiumemulsion mit überschüssigem Silbernitrat reifen zu lassen und dann erst das letztere durch zugesetztes lösliches Chlorid zu beseitigen — ein guter Plan, weil man die Empfindlichkeit zuerst steigert, dann die Schleierbildung hindert; diesen Weg schlugen mehrere ein (s. S. 200).

Diese Idee, das Bromsilberkollodium zuerst mit geringem Überschuß von Silbernitrat herzustellen und die Emulsion einige Zeit reifen zu lassen, dann das Silbernitrat durch ein lösliches Chlorid (Chlorkobalt oder Chlorkalzium) zu entfernen, ging im Jahre 1874 von Carey Lea und fast gleichzeitig von Newton aus[1]); ersterer bediente sich des Kupferchlorids, das er wegen seiner Unzuverlässigkeit später durch das sicherer wirkende Chlorkobalt ersetzt, letzterer empfahl schon damals Chlorkobalt oder Chlorkalzium[2]).

---

1) Vgl. den Prioritätsstreit in Phot. News. 1876. S. 382.
2) Newton, Phot. News. 1875. S. 344, 409, 557 und 628.

Singer fand diese Methode sehr empfehlenswert und legte einen Hauptwert darauf, daß er die mit der ungewaschenen Emulsion überzogenen Platten nach dem Erstarren mit einem alkoholischen Präservativ überzog, wodurch die Manipulation rascher wird [1]).

Später machte Singer eine sehr vorteilhafte Verbesserung seines Verfahrens, aus einer Bromsilberemulsion das überschüssige Silbernitrat durch Chloride zu entfernen, bekannt [2]): Wenn man eine mit überschüssigem Silbernitrat hergestellte Bromsilberkollodiumemulsion mit festem grobkörnigen Chlornatrium unter zeitweiligem Umschütteln 12 Stunden stehen läßt, so wird alles Silbernitrat in Chlorsilber umgewandelt, der Überschuß von Chlornatrium bleibt am Boden der Flasche und kann durch Dekantieren oder Filtrieren über Wolle entfernt werden; bei der äußerst geringen Löslichkeit von Chlornatrium in Ätheralkohol können nur minimale Mengen in die Lösung gehen. Diese Methode ist besonders dann geeignet, wenn die Emulsion noch ungewaschen zum Überziehen von Platten, welche nur mit einem alkoholischen Präservativ gewaschen werden, dienen soll.

In analoger Weise kann der Silbernitratüberschuß durch Schütteln mit kohlensaurem Kalk (Bildung von kohlensaurem Silberoxyd) oder Zyankalium (Bildung von Zyansilber) entfernt werden (Singer [3]), womit man die Emulsion 6 bis 24 Stunden damit in Berührung läßt.

Dem Vorgange Newtons und Singers schloß sich auch Chardon in seiner von der „Société française de Photographie“ 1876 preisgekrönten Brochure „Photographie par émulsion sèche au bromure d'argent“ (Paris 1877) an. Er vermeidet einen Überschuß

---

1) Singer, Phot. Mitt. 1876. Bd. 12, S. 276; aus Philad. Phot. — a) Bromkollodium: 90 g Alkohol, 150 g Äther, 2,25 g Pyroxylin, 5 g Bromammonium-Kadmium, welches durch Lösen und Eindampfen von 186 Teilen Bromammonium und 276 Teilen Bromkadmium erhalten wurde. — b) Auf 30 g Bromkollodium wurden 1,06 g Silbernitrat, gelöst in 7,5 g heißem Alkohol, zugesetzt. Die Emulsion hat jetzt einen Überschuß von 12 bis 18 cg Silberritrat und mit diesem ließ Singer sie reifen. Nach 12 Stunden wurden 0,1 g wasserfreies gepulvertes Chlorkalzium hinzugefügt, tüchtig geschüttelt und nach 6 Stunden durch feines Zeug filtriert. Ohne zu waschen wurden damit Platten überzogen und das alkoholische Präservativ (90 Alkohol, 0,75 Tannin, 0,75 Salizin, 0,31 Gallussäure) aufgegossen.

2) Phot. Mitt. 1876. Bd. 13, S. 214; aus Philad. Phot.

3) Phot. Mitt. 1876. Bd. 13, S. 215; aus Philad. Phot. – Es ist bemerkenswert, daß Zyankalium das Pyroxylin denitriert und das Kollodium dünnflüssiger macht (Verf.).

von löslichem Bromid, da angeblich bei einem Überschuß von Bromid die Herstellung einer guten Emulsion nicht möglich sei. Deshalb stellt er die Emulsion mit überschüssigem Silbernitrat her und beseitigt (wie Newton) diesen geringen Überschuß mit Chlorkobalt, wobei Chardon auf diese Weise das Silbernitrat entfernt, ohne lösliche Bromide (welche er vermeiden will) vorherrschen zu lassen. — Der Fortschritt Chardons bestand darin, daß er sein Bromsilberkollodium durch Fällen mit Wasser und Wiederauflösen verwendete; er benützte einen Zusatz von Cinchonin oder Chinin „als Sensibilisator“ und trocknete seine Platten, ohne ein Präservativ aufzugießen. Als Entwickler diente sehr schwacher Pyrogallolentwickler mit Ammoniumkarbonat und Kaliumkarbonat. Die Empfindlichkeit solcher Trockenplatten war aber geringer als von nassen Kollodiumplatten. Auf die Verwendung zu farbenempfindlichen Platten dachte Chardon wenig oder nicht.

Chardon löste: 200 ccm Alkohol von 40 Grad, 6 g Bromzink, 6 g Kollodiumwolle und 400 ccm Äther von 62 Grad. Von diesem geklärten Kollodium maß er 100 ccm ab und trug unter heftigem Schütteln in kleinen Portionen folgende Silberlösung ein: 3,15 g gepulvertes Silbernitrat werden in einem Kölbchen mit einigen Tropfen Wasser übergossen, in der Wärme gelöst und 25 ccm Alkohol zugesetzt. Das Kölbchen wird mit 10 ccm warmem Alkohol ausgespült und dies ebenfalls in das bromierte Kollodium gegossen. Es bildet sich eine feine, sahnige, in der Durchsicht orangerote Emulsion.

In der Emulsion bleibt nach dem völligen Mischen ein kleiner Überschuß von Silbernitrat, welcher nach Chardon für den Reifungsprozeß notwendig ist. Die gemischte Emulsion läßt man 36 Stunden lang unter öfterem Schütteln stehen („reifen“).

Hierauf wird der Überschuß von Silbernitrat weggenommen durch das chlorierte Kollodium, d. i. 80 ccm Alkohol, worin 10 g krystallisiertes Chlorkobalt aufgelöst und 2 g Kollodiumwolle und 120 ccm Äther zugesetzt wurden. Hat man den schwachen Silberüberschuß nachgewiesen, so werden 3 ccm des chlorierten Kollodiums zugesetzt, geschüttelt und 10 Stunden stehen gelassen, worauf man sich in derselben Weise, wie oben angegeben wurde, überzeugt, ob der Silberüberschuß entfernt und ein leichter Chloridüberschuß vorhanden ist.

Die Emulsion wird dann mit Wasser gefällt, auf Fließpapier ausgebreitet und getrocknet und, wenn man Platten präparieren

will, löst man 0,2 g Chinin in 4,5 bis 5 g trockenerer Kollodiumemulsion in 100 ccm Ätheralkohol (1 : 1) und filtriert nach einigen Stunden. — Die Glasplatten werden am Rande kautschukiert und getrocknet.

Ähnlich wie Chlorkobalt wirkt Chlorzink zur Beseitigung des Silbernitratüberschusses, wie Hübl bei Durchführung einer analogen Emulsionierungsmethode fand (1894). —

Auf diesem Prinzip der Herstellung von Chlorbromkollodium (mit viel AgBr, wenig AgCl und Überschuß von löslichem Chlorid) bauen sich die neuzeitlichen Kollodiumemulsionen für orthochromatische und Dreifarben-Photographie auf, wobei beigemengten Farbstoffen die größte Rolle zufällt.

Gegenwärtig stellt man für Reproduktionszwecke mitunter Bromsilberkollodien mit überschüssigem Silbernitrat beim Mischen her, läßt einige Stunden bis 1 Tag reifen, und beseitigt dann den Silbernitratüberschuß durch Zusatz löslicher Chloride (Chlorzink, Chlorlithium usw.), wonach die Emulsion mit Wasser gefällt und gewaschen wird. —

**Herstellung von Bromsilberkollodium mit Silbernitrat-Ammoniak.**

Die Beschleunigung des Reifens des Bromsilbers durch einen Zusatz von Ammoniak zum Bromsilberkollodium gaben zuerst Eder und Tóth, 1879, an (Phot. Korresp. 1879. S. 209); die Farbe des Bromsilbers wird grünlich und das Korn vergrößert. Es wird aber niemals die hohe Empfindlichkeit einer analog hergestellten Gelatineemulsion erreicht. Bei längerer Einwirkung wird das Pyroxylin von Ammoniak zersetzt (Eder 1885).

Die Verwendung von Silbernitratammoniak für Kollodiumemulsion mit überschüssigem Bromammonium ließ sich Wolfram (1880) patentieren. (Deutsches R.-P. Nr. 12266 vom 17. Febr. 1880 ab.)

Wolfram löst 1 g Pyroxylin in 75 ccm Ätheralkohol und fügt 16 g Silbernitrat hinzu, welches in 25—80 ccm konzentriertem Ammoniak gelöst und dann mit gleichem Volumen Alkohol vermischt wurde. Andererseits werden Bromammonium (mehr als die äquivalente Menge des Silbernitrates) in 10 ccm Wasser gelöst, mit 20 ccm Alkohol versetzt und mit 1 g Pyroxylin in 75 ccm Ätheralkohol vermischt. Die beiden Lösungen werden dann gemischt, in Wasser gegossen und der Niederschlag gewaschen und getrocknet. Hierauf wird er wieder in Ätheralkohol gelöst und mit etwas Roh-

kollodium vermischt, weil durch das Ammoniak ein Teil des Pyroxylins zerstört wird (Phot. Archiv. 1880. S. 34). — Dieser Weg wurde später mehrfach betreten, um Emulsionen für Halbtonnegative zu erhalten (s. S. 275).

Einen ganz anderen Weg schlug Jonas ein, der wohl auch Silbernitratammoniak beim Mischen verwandte, aber andererseits Essigsäure dem Bromsalz zusetzte, so daß das Ammoniak sofort neutralisiert wird und sich das Bromsilber bei saurer Reaktion bildet. In diesem Falle bezweckt das Silbernitratammoniak nur die Bildung eines sehr feinkörnigen gut verteilten Bromsilbers, während das Ammoniak keinen Einfluß auf das „Reifen“ nimmt; deshalb sind diese feinen Emulsionen nach Jonas besonders geeignet für Autotypien, was von der Wolfram- und der analogen Hübl-Emulsion nicht gilt.

Beide werden praktisch mit Eosinsilber und anderen Farbensensibilisatoren verwendet.

Betreffs der Art des Mischens von Silbernitratammoniak mit dem überschüssigen löslichen Bromid in Kollodiumemulsionen bemerkt Hübl (1894): Setzt man das ammoniakalische Silber dem Bromsalzkollodium allmählich zu, so bildet sich das Bromsilber von Anfang an bei Bromsalzüberschuß, die Emulsion ist in der Durchsicht blau; gießt man die Bromsalzlösung in das gesilberte Kollodium, so ist die Emulsion in der Durchsicht grauorange und gibt kräftigere Negative als im ersten Falle; diese gilt für Emulsionen, bei denen schließlich das lösliche Brom- oder Chlorsalz vorherrscht.

### Jodsilber im Bromsilberkollodium.

Emulgiert man Bromsilber im Kollodium unter Zusatz von etwas Jodsalz, so kann man leicht Jodbromkollodien herstellen; dabei wird zuerst alles Jodid vom Silber gebunden. Größere Mengen von Jodsilber schädigen die Kraft der Negative im hohem Grade. Über 3 % vom Gewichte des Bromsilbers fand Eder schädlich. Über kleinere Zusätze ist die Frage noch nicht spruchreif, obschon mit Farbensensibilisatoren zumeist reine Bromsilberemulsionen vorzuziehen sind.

Eine Mischung von Chlorjodbromsilber übertrifft nach Carey Lea sowohl Jodbrom- als Jodchlorsilber beim gewöhnlichen Emulsionsverfahren (ohne Farbensensibilisatoren). Schon ganz wenig Jodsalz ändert den Charakter der Chlorbromplatten, indem sie statt

graubraun nunmehr schwärzlich und reich an Halbtönen sind; er empfahl diese Mischung sowohl mit als ohne Silbernitratüberschuß [1]). Seine Angaben gelten für Kollodiumtrockenplatten mit Präservativübergüssen.

1) Brit. Journ. Phot. 1875. S. 122. Phot. Korresp. 1875. S. 142 u. 162. Auf 30 g Kollodium, 0,526 krist. Bromkadmium, 0,156 Bromammonium, 0,125 Jodammonium, 2 Tropfen Königswasser, 5,625 Pyroxylin; dann 1,56 bis 1,87 Silbernitrat, dann 0,125 Kupferchlorid. Enthält überschüssiges Silbernitrat. Als Präservativ dient Albumin und Gallussäure, als Entwickler kohlensaures Ammoniak und Pyrogallol, mit Zusatz von Bromammonium.

## VIERZIGSTES KAPITEL.

# HALTBARKEIT VERSCHIEDENER KOLLODIUM-EMULSIONEN. — WIRKUNG VERSCHIEDENER ZUSÄTZE.

### A. Haltbarkeit verschiedener Bromsilber-Emulsionen.

Die mit Bromidüberschuß hergestellten Emulsionen sind unbegrenzt haltbar (z. B. diejenige von Jonas, Chardon usw.), falls sie ziemlich kühl aufbewahrt werden. Kollodiumemulsion, welche mit überschüssigem Silbernitrat hergestellt ist, oder solche, welche mittels Silberoxydammoniak (Hübls Emulsion) hergestellt ist, neigt beim Aufbewahren zur Schleierbildung. Die mit Ammoniak hergestellte Emulsion kann haltbar gemacht werden, wenn man ihr eine geringe Menge einer kräftigen Säure zusetzt; besonders wirksam ist Schwefelsäure oder Äthylschwefelsäure, welche man durch Mischen von 30 g gepulvertem äthylschwefelsauren Natrium, 1000 ccm absolutem Alkohol und 8 g konz. Schwefelsäure und mehrtägigem Stehen herstellt; es scheidet sich das in Alkohol unlösliche Natriumsulfat aus und Äthylschwefelsäure geht in Lösung; auf 1 Liter Emulsion benötigt man 5 ccm dieser filtrierten Flüssigkeit (Hübl). Essigsäure wirkt bei ammoniakalisch gefällten Emulsionen zu schwach, besser ist Milchsäure (Hübl). Dagegen ist Emulsion, welche (nach Jonas) bei Überschuß von Essigsäure von Anfang an gemischt wurde, sehr haltbar (Eder).

Auch die neueren Chlorbromemulsionen z. B. mit überschüssigem Chlorlithium sind haltbar.

### B. Verschiedene Zusätze zum Bromsilberkollodium.

Beim Mischen der Kollodiumemulsionen fügte man oft verschiedene Substanzen bei, hauptsächlich um Schleierbildung zu verhindern.

Essigsäure wirkt schleierwidrig bei der Herstellung von Bromsilberkollodium mit überschüssigem Bromammonium oder Brom-

zink (Anwendung bei der sehr guten Jonas-Emulsion s. d.). Noch kräftiger wirkt Monochloressigsäure (Eder 1920).

Perchloride oder Perbromide, wie Kupferchlorid und Kupferbromid wirken schleierwidrig und schleierzerstörend.

Jodtinktur[1]) oder Bromtinktur (wässerige oder alkoholische) zerstörten in der fertigen gewaschenen Emulsion die Schleier; zuviel schädigt die Empfindlichkeit.

„Ein Bad von wässeriger Kaliumbichromatlösung zerstört den Schleier frisch präparierter Kollodiumemulsionsplatten oder frisch gefällten Bromsilberkollodiums, namentlich mit etwas Salzsäure“ (Eder, 2. Aufl. dieses Buches, 1898, S. 386). — A. Hübl fügte einige Jahre später kleine Mengen des in Alkohol löslichen Ammoniumbichromates zum gewaschenen Chlorbromsilberkollodium, um die Kontraste zu vermehren; größere Mengen schädigen sehr die Empfindlichkeit.

### Zusatz von löslichen Bromiden, Chloriden und Jodiden zur gewaschenen Emulsion.

Wird die Emulsion gewaschen und wiederaufgelöst, so sind alle fremden löslichen Salze entfernt.

Vermischt man solches gewaschenes Bromsilberkollodium mit löslichen Bromiden, so sinkt die Gesamtempfindlichkeit[2]) und die Fähigkeit der Sensibilisierung durch Farbstoffe, ja sie wird mitunter (z. B. bei Eosinfarbstoffen) gänzlich vernichtet. — Zusatz von löslichen Chloriden schädigt die Lichtempfindlichkeit wenig, dagegen raubt Zusatz von Jodkalium der gewaschenen Emulsion Kraft und Empfindlichkeit[3]).

## C. Störung der Farbensensibilisierung durch die Anwesenheit von löslichem Bromid.

Viele Farbensensibilisatoren werden durch die Gegenwart von Bromammonium (in der im übrigen gewaschenen Emulsion) unwirk-

---

1) Einige Tropfen Jodtinktur zerstören den Schleier im Bromsilberkollodium aber sehr langsam; man muß etwa einen Tag lang warten.

2) Z. B. drückt Zusatz von 1—2 g Bromammonium auf 100 ccm gewaschene Bromsilberkollodiumemulsion die Empfindlichkeit unter die Hälfte der ursprünglichen. (Eder 1885.)

3) Man beachte, daß lösliche Jodide aus dem Brom- und Chlorsilber das Haloid verdrängen und Jodsilber bilden. Bromide verdrängen das Chlor aus dem Chlorsilber, greifen aber Jodsilber nicht an.

sam gemacht, z. B. Eosinfarbstoffe, die bei Gegenwart von löslichem Bromid nicht an das Bromsilberkorn anfallen. Das lösliche Bromid muß völlig ausgewaschen sein, noch besser ist die Gegenwart von etwas Silbernitrat (Bildung von Eosinsilber). Lösliche Chloride wirken nicht oder weniger schädlich, was man bei der Erzeugung von Kollodiumemulsionen gewisser Art berücksichtigt.

## EINUNDVIERZIGSTES KAPITEL.

# TROCKENPLATTEN MIT BROMSILBER-KOLLODIUM.

Im allgemeinen verlieren Bromsilberkollodiumplatten nach dem Trocknen zum großen Teil ihre guten Eigenschaften, hauptsächlich durch Zuschließen der Poren, was das Entwickeln erschwert. Empfindlicher und leichter entwickelbar werden die Platten, wenn man sie nach dem Gießen und Erstarren, in Wasser bis zum „Verschwinden der sog. Fettstreifen“ badet. Ein Zusatz von 2 ccm einer alkoholischen Tanninlösung (1:20) auf 100 ccm Emulsion steigert die Empfindlichkeit[1]) nach einigen Stunden oder Tagen, wenn man die Platten nach dem Übergießen mit solcher Emulsion wäscht und noch naß belichtet; Empfindlichkeitssteigerung um das Doppelte (Lüppo-Cramer[2]). Die ungefärbte, mit Tannin vermischte Emulsion kann auch zu Trockenplatten verwendet werden, die empfindlicher werden, wenn man sie vor dem Trocknen mit Wasser gut wäscht. Getrocknete Emulsionsplatten badet man nach der Belichtung und vor der Entwicklung mit Alkohol, spült mit Wasser ab und entwickelt, wonach der Entwickler besser eindringt.

Das Offenhalten der Poren kann durch Gelatine, Gummiarabikum unter Zusatz von Glyzerin oder Zucker usw. erfolgen. Vgl. Lüppo-Cramer, Grundlagen der Negativphotographie, Bd. II, 1. Teil dieses Handbuches, 1927, S. 495 u. f.)

Nach E. Albert können die für die Reproduktionstechnik verwendeten Kollodium-Emulsionen zu Trockenplatten verwendet werden, wenn man die Platten nach dem völligen Verdampfen des Alkohol-Äthers mit einem stark wasserhaltigen Präservativ überzieht und dann trocknet; es soll hiermit der Überzug auf die Oberfläche beschränkt bleiben. (E. Albert, D. R. P. 160666 vom 30. Juni 1903; Jahrb. f. Phot. 1906, S. 510.) Das Trocknen der Kollodiumplatten nimmt E. Albert nach dem Erstarren

---

1) Als Präservativ für Bromsilberkollodiumplatten wird in Klimsch' „Jahrbuch“ 1907 eine Lösung von 25 g Gummiarabikum, 90 ccm Glyzerin, 5 ccm alkoholische Tanninlösung (1 : 1000) in 1 Liter Wasser empfohlen.

2) S. Lüppo-Cramer, Grundlagen der Negativverfahren 1927 (Bd. II, 1 von Eders Ausführlichem Handbuch d. Photogr. Halle a. S.)

mit der Schicht nach unten in einem Schleuderapparat über einen elektrischen Heizkörper vor und zentrifugiert bis zum Trocknen. (D. R. P. 237 877 vom 13. November 1910; Eders Jahrb. f. Phot. 1912, S. 476.)

## Ältere Verfahren.

Heute sieht man in der Reproduktionstechnik von der Verwendung getrockneter Bromsilberkollodiumplatten ab, weil sich im Ateliergebrauch die halberstarrten oder mit Wasser gewaschenen Platten weit besser bewährten.

Ursprünglich aber wollte man mit dem Bromsilber-Kollodium Trockenplatten-Landschaftsaufnahmen vornehmen und hielt an der (derzeit überholten) Idee fest, im Anschlusse an die alten Badekollodium-Trockenplatten und der ebenso alten Präservative trockene Kollodium-Emulsionsplatten zu erzeugen.

Dem damaligen Ideengang entsprechend, ließ man bei der Präparation das Silbernitrat vorherrschen, benutzte bald Jodbromsilber, bald Chlorbrom-, bald Jodbrom-Chlorsilber, später reines Bromsilber, übergoß die Glasplatten häufig mit der ungewaschenen Emulsion, wusch die halberstarrte Kollodiumplatte mit Wasser und trug dann ein „Präservativ" auf. Diese Präservative waren Tannin [1]), Gallussäure [2]), teils mit, teils ohne Gummiarabikum, Gelatine, Eiweiß, Morphin usw. [3]), ohne an die Empfindlichkeit der nassen Kollodiumplatte heranzukommen.

Häufig beobachtete man eine störende Nebenwirkung des Silbernitrates auf diese organischen Präservative und ging zu Emulsionen über, welche mit überschüssigem löslichen Bromid oder löslichem Chlorid hergestellt waren, was später näher beschrieben werden wird.

Diese Präservative wirkten teils als chemische Sensibilisatoren, steigerten die Lichtempfindlichkeit und hielten die Poren der Kollodiumhaut offen, so daß nach dem Aufweichen mit Wasser oder verdünntem Alkohol dann der Entwickler leichter eindringen konnte.

---

1) Tannin wurde schon 1864 von Sayce in 1- bis 3proz. Lösung als Sensilibisator für Bromsilberkollodium empfohlen. Es gibt zumeist harte Bilder, weshalb Carey Lea auf 1 g Tannin noch 5 g Gummiarabikum mit Zucker zusetzte und die Platten damit übergoß und trocknete.

2) Gallussäure gibt weichere Bilder als Tannin. Z. B. 150 ccm Wasser, 12 g Gummiarabikum, 3 g Zucker und 0,7 g Gallussäure.

3) Solche Zusätze älterer Zeit waren: Morphin oder essigsaures Morphin wirkt als „Präservativ-Bad" für Bromsilberkollodium wurde von Boivin versucht (Brit. Journ. 1877, S. 315), desgleichen Salicin (Wortley 1872); Chinin als Zusatz zur gewaschenen Emulsion (Chardon 1877, ist besser als Morphin), Aeskulin (Chardon); Harnstoff (Brit. J. Phot. 1871, S. 7; zersetzt nicht Silbernitrat und neutralisiert Säuren). — Zusatz von gelöster Gelatine in die Kollodiumlösung (Wortley 1876). — Absud von gebranntem Kaffee als Überguß (Carey Lea. 1871, der aber Tannin vorzieht), Tee (Newton), Karminschwefelsäure mit Kalkmilch neutralisiert und mit Gummi in Zucker als Präservativ; (Carey Lea, Phot. Wochenbl. 1881, S. 245). — Curcumatinktur zur fertigen Emulsion gegen Lichthof (Phot. Arch. 1876, S. 79), Harze, Aloetinktur usw. (Genauere Angaben über diese geschichtlich bemerkenswerten Daten s. die älteren Auflagen dieses Buches.)

### Bromsilber-Kollodium und wässerige Gelatine-Lösungen. — Kombinierte Kollodium-Gelatine-Emulsionen.

Badet man erstarrte, aber nicht völlig trockene Bromsilberkollodiumplatten in warmer wässeriger Gelatinelösung, so wirkt die Gelatine als Schutzkolloid beim Entwickeln und wirkt der Schleierbildung entgegen; derartige mit Gelatine überzogene und getrocknete Kollodiumplatten vertragen viel stärkere Entwickler. Darauf wies Bank (Brit. Jour. Phot. 1883, S. 132, 202, 236), ferner Monshat (Brit. Jour. Phot. Almanac 1880, S. 190) hin. Lüppo-Cramer befaßte sich in neuerer Zeit (Kolloid-Zeitschrift 1915, S. 150) mit diesem Gegenstande. Er stellte fest, daß zum Offenhalten der Poren der eintrocknenden Kollodiumhaut außer Gelatine noch ein leichtlösliches Kristalloid (Zucker, Glyzerin, Ammoniumnitrat) notwendig ist. Lüppo-Cramer fand, daß nach dem Überziehen der gegossenen und dann gewaschenen Bromsilberkollodiumplatten mit einer Präservativlösung von 0,2 g Gelatine, 4 g Zucker in 100 ccm Wasser und Eintrocknen gegenüber der Empfindlichkeit der Originalemulsion eine Erhöhung der Empfindlichkeit um das 6—7 fache eintritt und man mit starken Metol-, oder Hydrochinonpottascheentwickler (wie er für Gelatineplatten verwendet wird) mit reichlichem Bromkaliumzusatz sehr gut entwickeln kann. Das Trocknen ist bei diesem Vorgang zur Steigerung der Empfindlichkeit notwendig. [Vergl. Lüppo-Cramer, Grundlagen der Negativverfahren. 1927. (Bd. II von Eders Ausführl. Handbuch der Photographie.)]

Hill Norris beobachtete, daß eine warme Gelatinelösung von 60—65 Grad Celsius die Empfindlichkeit des Bromsilberkollodiums steigere (Jahrbuch f. Phot. 1890, S. 325 und 390).

Bolton legte die Kollodiumplatten nach dem Erstarren in eine auf 43—48 Grad Celsius erwärmte Lösung von 12 g weicher Gelatine, 12 g Bromkalium, 12 g Ammoniumnitrat, 18 g Ammoniumkarbonat und 4000 ccm Wasser während 1—2 Stunden, um ein „Reifen“ des Bromsilbers zu erzielen, worauf er mit kaltem Wasser abspülte und trocknete. (Jahrb. f. Phot. 1898, S. 404.) Ähnlich verfuhr Louis Enjolras (DRP. Nr. 257,854 vom 23. März 1911; Jahrb. f. Phot. 1913, S. 391), worüber E. Valenta (Phot. Korr. 1912, S. 315) auf Grund eigener Versuche berichtete. Diese Verfahren geben in der Tat eine Empfindlichkeitssteigerung der Bromsilberkollodiumplatten, sind aber praktisch nicht viel wert.

SLUB
Wir führen Wissen.

Die in wässeriger Gelatinelösung gereiften Bromsilberkollodiumplatten zeigen nach Eder ein Vorrücken des Empfindlichkeitsmaximums im Sonnenspektrographen gegen die Wellenlänge 450, d. h. sie nähern sich in ihrem spektroskopischen Verhalten dem Bromsilber in der Gelatineplatte. (Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß nach V. Tóth (Phot. Korr. 1884, S. 201) trockene Schichten von Bromsilberkollodium beim Erwärmen nicht an Empfindlichkeit gewinnen. — Werden halberstarrte Bromsilberkollodiumplatten in heißes Wasser getaucht und belichtet, so zeigen die erwärmten Stellen etwas höhere Empfindlichkeit. (Abney, Phot. News, 1884, Nr. 1349; Phot. Korr. 1884, S. 201).

### Kombinierte Kollodium- und Gelatine-Emulsionen.

H. W. Vogel stellte Kollodiumgelatineemulsionen her; er ging von der Beobachtung aus, daß sich Gelatine in Gemischen von Essigsäure und Alkohol löst, ohne das Erstarrungsvermögen zu verlieren. In diesem Gemische löste sich auch Kollodiumwolle auf. (Phot. Mitt. 1880, Band 17, S. 50; auch Eders Photographie mit Bromsilbergelatine, 1903, S. 127). Am besten gelingt Vogels Methode, wenn man saure Siedeemulsion mit Jodbromsilber hergestellt, zerkleinert, mit Alkohol tunlichst entwässert und dann 30 g derselben in einem Gemische von 30 ccm Eisessig und 50 ccm Alkohol löst und dann 60 g Kollodiumwolle gelöst in 30 ccm Eisessig und 50 ccm Alkohol zusetzt. Solche gebrauchsfertige Kollodium Gelatine-Emulsionen stellte H. W. Vogel für den Handel her. Die flüssige Emulsion wurde (ähnlich wie Kollodium) auf Glasplatten gegossen, der Überschuß abgegossen und die Platten an freier Luft getrocknet, was rasch erfolgte. Die Empfindichkeit genügte für Porträtaufnahmen, reichte aber an rapide Gelatineemulsionen nicht heran, wie Eder bei Versuchen mit Vogels Emulsion im Jahre 1880—81, als Prof. Vogel persönlich seine Emulsion nach Wien brachte, durch Versuche feststellte; diese Platten waren schleierfrei und zeigten mit alkalischem Pyrogallolentwickler gute Gradation.

## ZWEIUNDVIERZIGSTES KAPITEL.

# VERHALTEN DES JOD-, BROM- UND CHLORSILBERS IM NASSEN KOLLODIUMVERFAHREN UND IN DER KOLLODIUMEMULSION GEGEN DAS SPEKTRUM.

Die Beurteilung der Wirkung der verschiedenen Arten von Jod- und Bromsilberkollodiumschichten gegen das farbige Licht ist sehr wichtig für die Reproduktionstechnik.

J. M. Eder prüfte sie mit Glas-, Quarz- und Gitterspektrographen im Sonnenlicht und fand folgendes:

1. Jodsilber im nassen Kollodiumverfahren mit Eisensulfatentwickler. Die Belichtung erfolgt in der gewöhnlichen Weise noch naß mit anhaftendem Silbernitrat. Nach den neuen Bestimmungen von Eder (Sitzungsberichte d. Akad. d. Wissensch. Wien. Mathem. naturw. Kl. vom 11. Juli 1909 und Zeitschr. f. wissensch. Phot. 1926, 24. Bd., S. 139; Eder u. Valenta in „Beiträge zur Photochemie u. Spektralanalyse", 1904. I. II. Seite 133—153) beginnt die dominierende Wirkung des Sonnenspektrums im sichtbaren Teile kräftig bei der Wellenlänge 437 $\mu\mu$ (Milliontel Millimeter) einzusetzen, sowohl beim Gitter- als Glasspektrographen und geht mit fast gleicher Kraft weit ins Ultraviolett. Die Mitte der Maximalwirkung liegt bei der Wellenlänge 425 bis 420 $\mu\mu$. — Bei photographischen Aufnahmen in der Kamera kommt somit das Spektralgebiet von 437 $\mu\mu$ im Blauviolett (heliographische Abbildungen) bis Beginn des Ultraviolett in Betracht.

Der sensible Spektralbezirk ist also von allen gebräuchlichen Negativprozessen der am engsten beschränkte; er erstreckt sich nur auf Indigoblau oder Blauviolett und Violett (nebst Ultraviolett), dagegen fehlt die Farbenempfindlichkeit für Hellblau, Blaugrün, Grün, Gelb und Rot.

SLUB
Wir führen Wissen.

Gewöhnliche nasse Jodsilberplatten geben z. B. gelbliche Stockflecke in Kupferstichen als schwarze Flecke und analoge Farbflecke sind photographisch unwirksam.

In der Dreifarbenphotographie macht man Gebrauch von dieser engen Zone der Farbenempfindlichkeit, weil man die Gelbdruckplatte mit einer solchen Platte, ohne Vorschaltung eines Violettfilters, machen kann, denn es kommt ohnedies nur die blauviolette Zone zur Geltung.

Die Dunkelzimmerbeleuchtung kann aus hellgelbem Glas bestehen.

Im Quarzspektrographen erweist sich die nasse Jodsilberkollodiumplatte als gut empfindlich bis gegen die Wellenlänge 200 $\mu\mu$ im äußeren Ultraviolett; dabei fiel dem Verfasser die enorme Schärfe und gute Auflösung der Kollodiumnegative auf. Ähnlich verhält sich Jodbromkollodium gegenüber dem Ultraviolett.

2. Bromsilber im nassen Bromsilberkollodium-Verfahren mit Silbernitrat und Eisensulfatentwicklung.

Im Sonnenspektrum fand J. M. Eder stets das Empfindlichkeitsband weiter gegen Blau zu sich erstreckend als Jodsilberkollodium, aber niemals so weit gegen Blaugrün reichend als Bromsilbergelatine. Das Maximum der Empfindlichkeit liegt zwischen 420 und 440 $\mu\mu$ im Blau; bei langer Belichtung rückt die Wirkung weiter gegen Grün, sogar gegen Gelb vor; die Wirkung ist jedoch ohne Kraft.

3. Jodbromkollodium im nassen Verfahren mit Eisensulfatentwicklung. Bekanntlich verwendet man in der Reproduktionstechnik mit Vorliebe nasse Jodbromplatten, die im Silberbad gesilbert und naß belichtet werden; sie sind wesentlich empfindlicher als reine Jodkollodien und zeigen eine etwas bessere Farbenempfindlichkeit. Es addiert sich nämlich die Eigenempfindkeit des Jodsilbers zu jener des Bromsilbers. Da aber stets Kollodien mit sehr großem Überschuß an Jodsalz in der Praxis gebräuchlich sind, so dominiert in der Spektrumphotographie die Jodsilberwirkung; diese bricht schroff bei ungefähr 437 $\mu\mu$ oder 430 $\mu\mu$ ab und daran schließt sich ein schwächeres Band, das dem Bromsilber zuzuschreiben ist und je nach der Belichtungszeit gegen das Ende des Hellblau bis gegen 480 $\mu\mu$ verläuft. In den gewöhnlichen Jodbromkollodien dominiert das Jodsilberband. Überwiegt der Bromsalzgehalt in den Kollodien, so dominiert das Bromsilberspektrum im Spektrogramm.

Das an das Jodsilberband spektrographisch sich anschließende zartere Bromsilberband dürfte ein Hauptgrund des „weicheren Arbeitens“ der Jodbromkollodien und ihrer höheren Empfindlichkeit sein, was in Anbetracht der praktischen Bedeutung dieser Prozesse beachtungswert erscheint.

All diesen Platten fehlt eine bemerkenswerte Empfindlichkeit für Blaugrün oder Grün usw.

Näheres über die spektrographische Untersuchungen Eders über Jod-, Brom- und Chlorsilber im Negativverfahren, Empfindlichkeits-Kurven und weitere Angaben sind in diesem „Handbuch“ I. Band, III. Teil, 3. Aufl. 1912. (Die Phot. bei künstlichem Lichte, Spektrumphotogr. usw.) enthalten. — Gute heliographische Reproduktionen von Spektrumphotographien (Sonnenspektrum) hat Eder in dem „Atlas typischer Spektren“ Wien, 2. Auflage 1924, (Verlag der Akademie der Wissenschaften in Wien, Universitätsplatz) Tafel 53 und 54 veröffentlicht, welche ein anschauliches Bild dieses Verhaltens der Silberhaloide geben.

4. Chlorsilber im Kollodium mit physikalischer Entwicklung erscheint bei normaler Belichtung nur gegen das Violett empfindlich mit dem Maximum der spektralen Empfindlichkeit an der Grenze von Violett und Ultraviolett; ebenso verhält es sich mit chemischer (alkalischer) Entwicklung oder beim direkten Schwärzungsprozeß.

Mischungen von Jod- mit etwas Chlorsilber — wie sie bei manchen Reproduktionskollodien verwendet werden — ändern das spektrale Verhalten der sensiblen Schichte nicht, weil die Eigenempfindlichkeit des Chlorsilbers von dem Spektralbande der Eigenempfindlichkeit des Jodsilbers zugedeckt wird (Eder).

### Bromsilber-Kollodium-Emulsion.

Bromsilber in Form von gewaschener Bromsilberkollodiumemulsion (feucht oder trocken exponiert) zeigt eine ziemlich ähnliche Farbenempfindlichkeit, wenn man die üblichen Bromsilberkollodien für Reproduktionszwecke mit alkalischem Entwickler oder mit saurer physikalischer Entwicklung im Spektrographen bei Sonnenlicht prüft. Die Maximalwirkung des breit verlaufenden kräftigsten Teiles des Bandes liegt nach Eder bei der Wellenlänge 430 $\mu\mu$ im Indigoblau (gegenüber der Maximalempfindlichkeit der Bromsilbergelatine bei 450 $\mu\mu$ im Hellblau).

Bei längerer Belichtung rückt die photographische Wirkung bei Bromsilberkollodium mit alkalischer Entwicklung bis 470 oder 480 $\mu\mu$ gegen die Grenze des grünlich Blau vor und verläuft allmählich

kraftlos gegen die langwellige Seite des Spektrums[1]); andererseits erstreckt sich die Empfindlichkeit weit ins Ultraviolett.

Man registriert die beiden Arten von Bromsilber als dunkelblauempfindlich (im Kollodium) und hellblauempfindlich (in der Gelatine) und vermutete zweierlei Modifikationen des Bromsilbers (nach H. W. Vogel, der zuerst diesen Unterschied 1883 entdeckt hatte).

Die spektrographische Wirkung des Sonnenlichtes auf Bromsilbergelatineplatten und Bromsilberkollodiumemulsionen ist schematisch in der Abbildung 62 (nach Eder) dargestellt. Man erkennt die weiter gegen *F* im Hellblau vorrückende Maximalwirkung der Gelatineemulsion gegenüber der mehr gegen *G* im Indigoblau liegenden Maximumwirkung der Kollodiumemulsion (Kurve 1 u. 2).

Abney[2]) entdeckte eine besondere Art von Bromsilber in gekochter Kollodiumemulsion, die grobe Bromsilberkörner enthält, in der Durchsicht blau ist und gegen Rot, ja sogar Infrarot empfindlich ist. — Die Kurve 3 zeigt diese Wirkung im Sonnenspektrum, bezogen auf Fraunhofersche Linien; die Wirkung erstreckt sich über das sichtbare Rot (über *A*). Bromsilber dieser

---

1) H. W. Vogel, Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft. 1883. Bd. 16, S. 1170. Phot. News 1883. S. 426; Phot. Mitt. Bd. 16, S. 32, 72, 85, 94, 108, 119.

2) Die letzte Vorschrift Abneys zur Herstellung dieses besonderen Bromsilbers, die man zur Auffindung neuer Linien und Bande des infraroten Sonnenspektrums verwertete, ist folgende: (Bull. Belge de Phot. 1883. S. 65.) — 16 T. Pyroxylin werden in 1900 T. Äther und 960 T. Alkohol gelöst und geklärt. Zum Gebrauche nimmt man davon 1450 T. und fügt 320 T. Bromzink gelöst in 240 bis 480 T. Alkohol dazu. Andererseits löst man 500 T. Silbernitrat in möglichst wenig heißem Wasser, fügt 480 T. Alkohol zu und gießt allmählich unter Schütteln in das bromierte Kollodium. Es ist ein geringer Überschuß von Silbernitrat vorhanden. In dünner Schicht erscheint die Emulsion im durchfallenden Lichte rot. Man destilliert im Wasserbade so viel Alkoholäther ab, bis alles Bromsilber sich zu Boden gesetzt hat. Man dekantiert, füllt die Flasche mit Wasser, sammelt das kollodiumhaltige Bromsilber auf Leinwand, wäscht es mit Wasser, legt es in Alkohol und übergießt es mit 1900 T. Alkoholäther, worin es sich wieder emulsifiziert. Die Platten werden damit überzogen, nach dem Erstarren in verdünnter Salzsäure, dann wieder mit Wasser gewaschen. Ist die Schicht zu arm an Pyroxylin und demzufolge zu mürbe, so setzt man Pyroxylin zu. Als Entwickler dient Eisenoxalat mit starkem Zusatz von Bromkalium.

Abney entdeckte damit damals unbekannte infrarote Banden und Linien im Sonnenspektrum; die Methode ist aber wegen ihrer Unzuverlässigkeit gänzlich aufgegeben worden (Eder). Über Abneys Emulsion s. Ritz, Compt. rend. Bd. 143, S. 167; Eders Jahrb. f. Phot. 1907, S. 393; Pickering, Brit. Journ. Phot. 1885, S. 682; ferner Hans Lehmann, Archiv f. wissensch. Photogr. Bd. II, S. 216.

Art ist nur sehr schwer herzustellen und bildet sich nicht bei den gewöhnlichen Emulsifikationsmethoden.

Chlorbromsilber (mit überschüssigem Bromsilber), wie es in manchen Bromsilberkollodien (gewaschen und alkalisch feucht oder trocken belichtet) verwendet wird, ändert nach Eder nicht

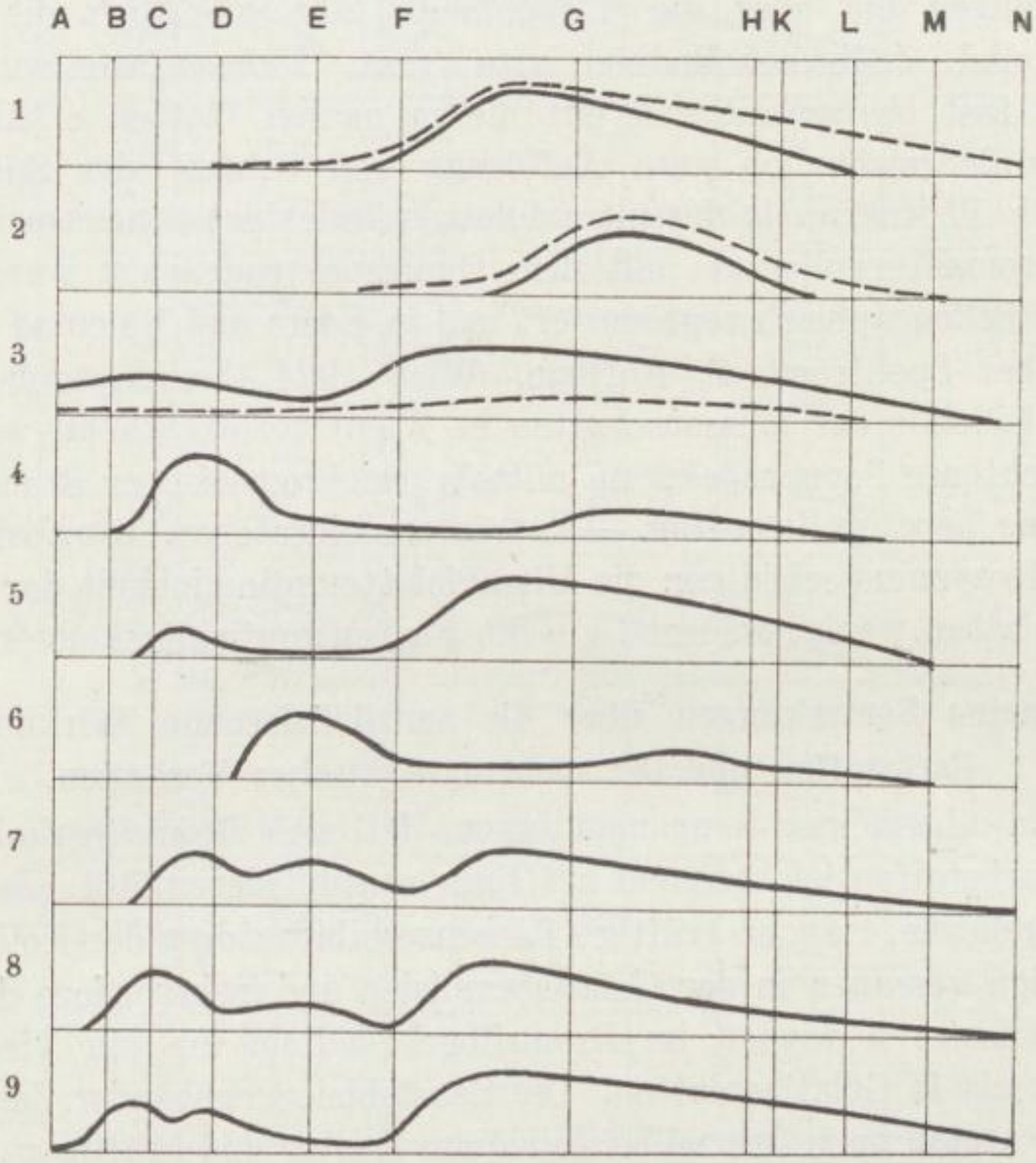


Abb. 62.

Wirkung des Sonnenspektrums auf Bromsilberplatten im Glasspektrographen (Eder).

1. Bromsilber gelatine (entwickelt). — 2. Bromsilber-Kollodiumemulsion (chemisch oder physikalisch entwickelt). — 3. Rotempfindliches, hochgereiftes Bromsilberkollodium nach Abney. — 4. Bromsilber kollodium gefärbt mit Äthylviolett (entwickelt.) — 5. Bromsilber gelatine gefärbt mit Äthylviolett. — 6. Bromsilber kollodium mit Fluoreszein (entwickelt). — 7. Bromsilber gelatine mit Pinachrom (ähnlich ist Äthylrot oder Orthochrom). — 8. Bromsilbergelatine mit Pinazyanol. — 9. Bromsilbergelatine mit Dizyanin (sämtliche entwickelt).

die Lage oder das Maximum des Bromsilber-Empfindlichkeitsbandes im Spektrum, wobei ähnliches gilt, wie bei den Chlorjodsilbermischungen.

Eder untersuchte mittels Bergkristallspektrographen (Quarzspektrographen) das Verhalten des Bromsilberkollodiums im Ultraviolett. Seine Empfindlichkeit reicht weit über das brechbarste Ende des zu uns gelangenden Sonnenspektrums hinaus (ähnlich wie bei Bromsilbergelatine); sie reicht bei elektrischen Funkenentladungen bis über die Wellenlänge 200 $\mu\mu$. Auch die nasse Jod- und Jodbromkollodiumplatte (mit Eisensulfatentwicklung) reicht fast ebensoweit und mit diesen nassen Platten erhält man eine außergewöhnlich gute Auflösung und Schärfe der Spektren.

Die Photographie des ultravioletten Teiles des Sonnenspektrums auf Bromsilberkollodium mit dem Quarzspektrographen wurde von Eder heliographisch reproduziert und in Eders und Valentas „Atlas typischer Spektren", 2. Auflage. Wien 1924 (herausgegeben von der Akademie der Wissenschaften in Wien) veröffentlicht, während das sichtbare Sonnenspektrum mittels panchromatischer Bromsilbergelatine hergestellt wurde. — Farbensensibilisatoren, wie Eosin, Zyanine, Isozyanine schädigen die Ultraviolettempfindlichkeit der Kollodiumplatten wenig, während sie die Farbenempfindlichkeit erhöhen.

## Allgemeine Bemerkungen über die sensibilisierende Wirkung von Farbstoffen und ihr spektrographisches Verhalten.

Im allgemeinen kann man sagen, daß sich Bromsilberkollodium mit Farbstoffen leichter und kräftiger sensibilisieren läßt, als Bromsilbergelatine; manche kräftige Farbensensibilisatoren der Kollodiumemulsion versagen in der Gelatineemulsion und insbesondere die Rotsensibilisatoren wirken im Bromsilberkollodium um ein Vielfaches besser als in Gelatineplatten. Die Sensibilisierungsbänder der Farbstoffe treten beim Bromsilberkollodium breiter und kräftiger hervor.

Die qualitative Sensibilisierung erscheint im großen und ganzen ungefähr an derselben Zone des Spektrums, schärfere und enger begrenzte Maxima liegen annähernd an derselben Stelle, ohne daß völlige Identität herrschen würde. Aber diese Regel genügt zur Orientierung.

In der Regel bemerkt man in den spektroskopischen Aufnahmen auf farbenempfindlichen Platten, neben dem Bande der Farbensensibilisierung auch noch deutlich das Band der Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers; dieses liegt beim Bromsilberkollodium im Indigoblau und Violett, bei der Bromsilbergelatine aber weiter ins Hellblau. Chlorsilber zeigt das Maximum der Empfindlichkeit mit Glasoptik an der Grenze von Violett und Ultraviolett.

SLUB
Wir führen Wissen.

Dieses Verhalten des Bromsilbers in den verschiedenen Emulsionen zeigt die Skizze in Abb. 62. Kurve 4 zeigt das mit Äthylviolett sensibilisierte Bromsilberkollodium mit dem dominierenden

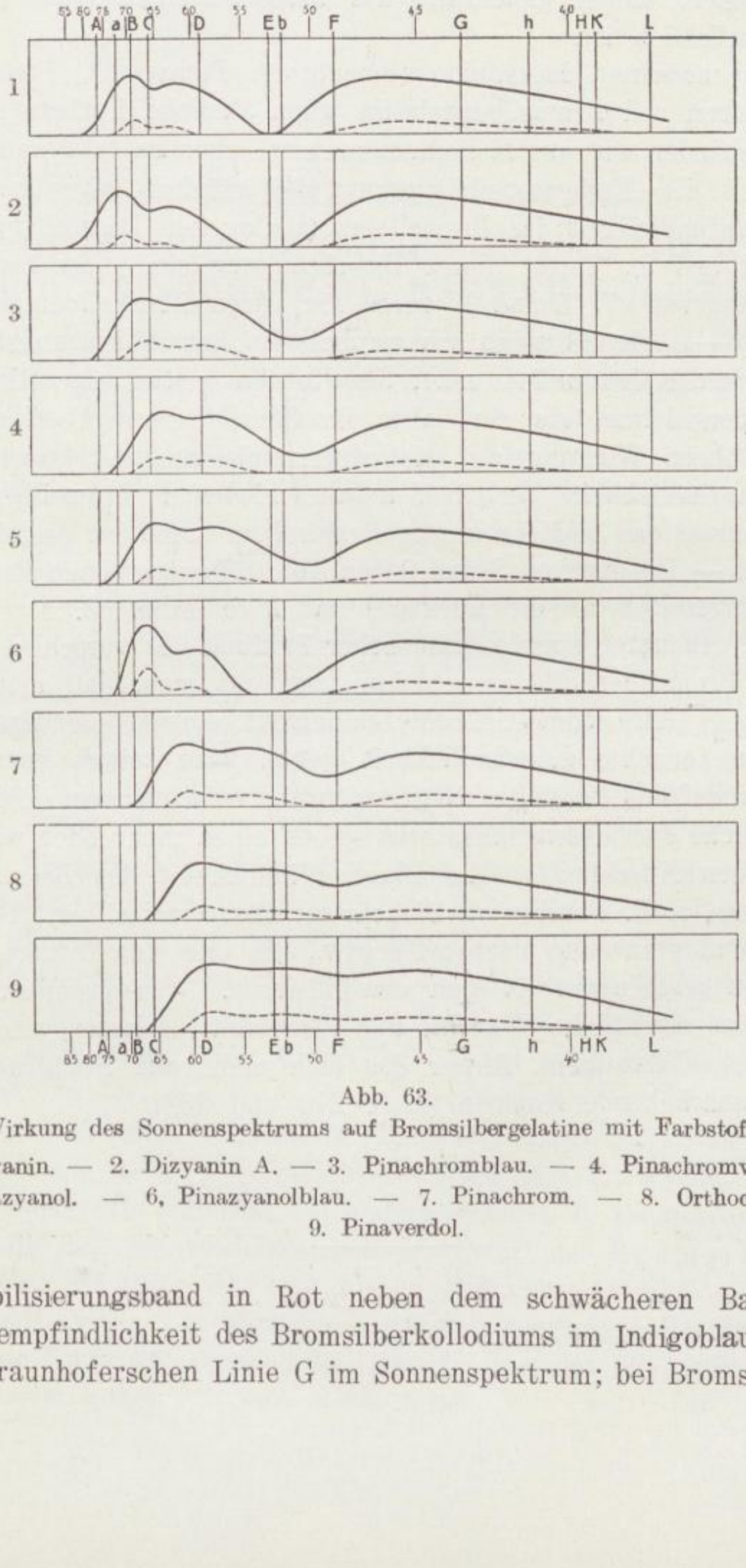


Abb. 63.

Wirkung des Sonnenspektrums auf Bromsilbergelatine mit Farbstoffen.

1. Dizyanin. — 2. Dizyanin A. — 3. Pinachromblau. — 4. Pinachromviolett. — 5. Pinazyanol. — 6, Pinazyanolblau. — 7. Pinachrom. — 8. Orthochrom. — 9. Pinaverdol.

Sensibilisierungsband in Rot neben dem schwächeren Band der Eigenempfindlichkeit des Bromsilberkollodiums im Indigoblau nächst der Fraunhoferschen Linie G im Sonnenspektrum; bei Bromsilberge-

latine tritt das Band im Rot zurück, das Band der Blauempfindlichkeit überwiegt und ist gegen das Hellblau verschoben. Ähnliches kann man beim Bromsilberkollodium mit Fluoreszein (Kurve 6) wahrnehmen, wobei gleichfalls das indigoblauempfindliche Bromsilber kenntlich ist.

Die modernen Isozyanine (Pinachrom, Pinaverdol, Pinazyanol usw.) geben auf Bromsilbergelatine ganz ähnliche Farbensensibilisierungsbänder wie auf Kollodiumemulsion, aber im letzteren Falle dominiert die Farbensensibilisierung viel stärker gegenüber der Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers (analog den Darstellungen in Kurve 4 und 5). Unter dieser Einschränkung sind diese Sensibilisierungskurven 7, 8 und 9 auch für Bromsilberkollodium vorbildlich. — Abb. 63 zeigt schematisch die Sensibilisierungsbänder der modernen Isozyanine usw.; die Kurven gelten eigentlich für Bromsilbergelatine, sie sind aber im Sensibilisierungsbezirk sehr ähnlich ihrer Wirkung auf Kollodiumemulsion; die Maxima der Eigenempfindlichkeit der beiden verschiedenen Bromsilberarten ändern etwas das Bild der blauen Bezirke, im Sinne der Angaben in Abb. 62. — Die Kurven 8 und 9 der Abb. 62 entsprechen längeren Belichtungszeiten, als die Kurven 1 und 2 von Abb. 63.

Bei genauerer spektrographischer Prüfung der verschieden gefärbten Bromsilberkollodiumschichten bemerkt man, daß nicht nur eine Rot-, Gelb- oder Grünempfindlichkeit eintritt, sondern sich auch eine erhöhte Empfindlichkeit gegen Blau zeigen kann, die mitunter auf das Doppelte steigt, mitunter verschwindend klein ist.

Manche Farbensensibilisatoren geben einen mehr oder weniger lückenlosen Anschluß an die Blauempfindlichkeit des Bromsilberkollodiums, z. B. Pinaverdol, Pinachrom, Fluoreszeinsilber, Akridinorange und verwandte Farbstoffe usw., die teils von Orange, teils von Grün geschlossen bis Blau sensibilisieren. Grünsensibilisatoren, welche das eigentliche Grün bis zum Blauviolett umfassen, sind noch Pinaflavol, Thiazolgelb, ferner das sich mehr auf Blaugrün und Blau beschränkende Kanarin (s. S. 240 und 258).

## DREIUNDVIERZIGSTES KAPITEL.

# ÜBER DIE FARBENSENSIBILISIERUNG MIT BROMSILBER- UND BROMCHLORSILBER-KOLLODIUM.

Stellt man Bromsilberkollodium mit überschüssigem löslichem Bromid her und wäscht es, so wird es durch Farbensensibilisatoren in manchen Fällen schlechter sensibilisiert (zufolge adsorbierten Bromammoniums usw.), als wenn man Chlorbromemulsionen verwendet hätte, bei denen kein lösliches Bromid vorwaltete, sondern ein Chlorsalz; dies gilt z. B. für Eosin, nicht aber für Eosinsilber.

Die günstige Wirkung des Chlorsilbers für Farbensensibilisatoren teilte Eder zuerst 1884 (Phot. Korresp. 1884, S. 143) mit und zwar für Gelatine-Emulsion. Später bestätigte A. Hübl diese Regel für Kollodiumemulsionen und Zyanin (Hübl, Kollodiumemulsion, 1894). — Weiter erkannte man, daß die Hauptrolle bei der Störung die Anwesenheit von kleinen Mengen adsorbierten Bromammoniums usw. spielt; die löslichen Bromide verdrängen das Eosin von dem Bromsilberkorn, hindern die Färbung desselben und schädigen demzufolge die Farbensensibilisierung. Lösliche Chloride bringen diese schädliche Wirkung nicht so sehr hervor, weshalb die Sensibilisierung mit Eosin, Zyanin und anderen Farbstoffen auf Bromchlorkollodium besser erfolgt.

Ein Überschuß an Silbernitrat, der das störende Bromammonium beseitigt, wirkt bei Eosinfarben und einigen anderen Farbstoffen günstig auf die Sensibilisierung des Bromsilbers ein; der Farbstoff (Eosin usw.) verbindet sich auch in diesem Falle mit dem färbenden Bromsilberkorn und es erfolgt eine kräftige Sensibilisierung, auch wenn kein Chlorsilber neben dem Bromsilber zugegen ist.

Überschuß von Silbernitrat im Eosinsilber wirkt nur bis zu einem gewissen Grade weiter empfindlichkeitssteigernd (s. S. 245) und ist für manche Farbstoffe fördernd, für andere nicht (z. B. Pinaflavol). Die Erkenntnis, daß der sensibilisierende Farbstoff das Bromsilberkorn einer Emulsion direkt (durch Molekular-Attraktion) färben muß, wenn photographische Sensibilisierung eintreten soll, wurde von Eder gelegentlich der Daguerrefeier der Wiener Photogr.

Gesellschaft am 15. Oktober 1889 ausgesprochen (Phot. Korresp. 1889), später von ihm weiter vertreten (vergl. Phot. Korr. 1894. S. 457) und ist allgemein anerkannt. Dies gibt auch den Schlüssel zur Erklärung vieler Sensibilisierungserscheinungen.

### Reinheit der zum Sensibilisieren verwendeten Farbstoffe.

Im allgemeinen wirken die Farbstoffe auf Bromsilberkollodium und überhaupt auf Kollodiumplatten kräftiger sensibilisierend, als auf Gelatineplatten. Man findet unter ihnen Farben, die auf Bromsilbergelatine schlecht oder fast gar nicht wirken, aber auf Bromsilberkollodium oder noch mehr auf Bromchlorkollodien sehr kräftig. Die verwendeten Farbstoffe müssen vollkommen rein sein; die gewöhnlichen käuflichen Farben für Zwecke der Färberei sind photographisch nicht gut verwendbar. — Reine Sensibilisatorfarbstoffe erzeugen: Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning in Höchst am Main, die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin u. a. So gibt z. B. kristallisiertes Eosin etwa die doppelte Empfindlichkeit als das gewöhnliche Färbereipräparat.

Lage des Sensibilisierungsbandes im Spektrum. — Im allgemeinen liegt das Sensibilisierungsband eines Farbstoffes annähernd an jener Stelle des Spektrums, wo er sein Absorptionsband besitzt; bei schmalen, kräftig hervortretenden Absorptionsbändern mit ausgeprägtem Maximum verschiebt sich das Sensibilisierungsmaximum in der Regel gegen das rote Ende des Spektrums um einen kleinen Betrag. — Die Lage der Sensibilisierungsbänder ist bei Bromsilber und Chlorsilber ungefähr gleich, aber nicht immer völlig identisch. Chlorsilber und Chlorbromsilber nehmen leichter eine Farbensensibilisierung an als Bromsilber, was namentlich bei Kollodiumemulsionen deutlich hervortritt; eine günstige Rolle spielt auch die Kleinheit des Kornes. Gegenwart eines geringen Silbernitratüberschusses befördert oft die Sensibilisierung (z. B. bei Eosinfarben), bei anderen Farben aber nicht (Isozyanine); lösliche Bromide wirken der Sensibilisierung entgegen.

In rein alkoholisch-ätherischen Kollodiumschichten versagt die Wirkung vieler Farbensensibilisatoren z. B. bei den Isozyaninen, dem Äthylviolett u. a. und tritt erst dann kräftig hervor, wenn man die Platten in reinem Wasser badet oder mit Wasser gut abspült, denn dann erst fällt der Farbstoff an das Bromsilberkorn an.

Badet man die erstarrte Kollodiumplatte in Wasser oder spült sie unter der Wasserbrause bis zum Verschwinden der sog. „Fettstreifen“ ab, so wird die Farben-

empfindlichkeit bedeutend gesteigert. Auch hier zieht der Alkohol den Farbstoff vom Bromsilberkorn ab und dieses färbt sich besser beim Wässern an. Dieses Verfahren wird bei Äthylviolett, bei den Pinachromen, den Isozyaninen allgemein vor der Exposition angewendet. (Bei Eosinsilber darf man vor der Belichtung aber nicht waschen.) Die geringere Farbenempfindlichkeit der nicht gewaschenen Platten kommt den praktischen Manipulationen beim Aufgießen des Kollodiums in der Dunkelkammer zustatten, da das Dunkelkammerlicht nicht so schädlich wirkt; erst nach dem Waschen mit Wasser muß man höchste Vorsicht walten lassen, sonst wäre Verschleierung unabwendbar.

Das Aussehen einer Spektrumphotographie mit Kollodium und Gelatinemulsion mit demselben Sensibilisator ist oft ein verschiedenes, selbst wenn das Sensibilisierungsband an derselben Stelle des Spektrums liegt. Der Grund liegt darin, daß meistens beim Kollodium die Sensibilisierung gegenüber der Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers stärker hervortritt; ferner reicht die Eigenempfindlichkeit des Bromsilberkollodiums weniger weit ins Hellblau, so daß jene Lücke im Blaugrün deutlicher hervortritt, welche viele Sensibilisatoren aufweisen. Merkwürdig erscheint es, daß manche Farben bei Kollodiumpräparaten ganz unerwartet dieses Minimum überbrücken und von der Regel abweichen (z. B. Eosinsilberbromkollodium im nassen Verfahren usw.).

## Wirkung verschiedener Farbstoffe als Sensibilisatoren im Kollodium-Verfahren, ihre praktische Verwendung in der Reproduktionstechnik und ihr spektographisches Verhalten.

Im nachstehenden sollen die für die Reproduktionstechnik bedeutenden Farbensensibilisatoren beschrieben werden. Es sind dies nur die wichtigsten, denn die Zahl der wirksamen Farbstoffe ist eine sehr große, wenn auch nur relativ wenige praktisch verwendbar sind.

### Fluoreszein-, Eosin- und verwandte Farbstoffe.

Fluoreszein wird am besten als reines Natriumsalz verwendet. Es ist ein mittelmäßiger Grünsensibilisator für Bromsilberkollodium, wird aber ein guter Grünsensibilisator bei Gegenwart von Silbernitrat (Bildung von Fluoreszeinsilber). Das Sensibilisierungsband fand Eder im Sonnenspektrum von Blaugrün bis Grün mit Ausschluß des Gelb. Das Sensibilisierungsband beginnt bei ungefähr 490 $\mu\mu$ nächst der Fraunhoferschen Linie $F$ und steigt dann kräftig an bei etwa 540 $\mu\mu$; Maximum bei ungefähr 510 $\mu\mu$. Für Dreifarbenphotographie verwenden trotz der geringen Gelbgrünempfindlichkeit manche Fabrikanten von Kollodiumemulsionen eine

Lösung von Fluoreszeinsilbernitratammoniak mit Zusatz von Pikrinsäure und Glyzerin als Grünsensibilisator „*R*“ (für die rote Teildruckplatte, seit ungefähr 1925 in den Handel gebracht und ohne Grünfilter verwendet).

Monobromfluoreszein in Form der Natriumverbindung (von Höchst a. M.) wurde von Eder (1901) als Grünsensibilisator bei Bromsilberkollodium eingeführt; es wirkt nur bei Gegenwart von Silbernitrat kräftig und weiter ins Gelbgrün als Fluoreszein. Es ist ein vortrefflicher Grünsensibilisator über das ganze Grün bis Gelbgrün (von 491 $\mu\mu$ anhebend kräftig von 500—555 $\mu\mu$; der Schwerpunkt liegt ungefähr bei 520 $\mu\mu$). Das Band der Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers schließt sich bald an dieses Sensibilisierungsband an. Eder mischte 10 ccm gewaschene Bromsilberkollodiumemulsion mit 10 ccm alkoholischer Monobromfluoreszeinnatriumlösung (1:500), und silberte die auf Glas aufgegossene halb erstarrte Schicht in einem Silberbade 1:500[1]). Nach dem Exponieren wird gut mit Wasser abgewaschen und mit alkalischem Hydrochinon- oder Glyzinentwickler entwickelt. — Kann mit Äthylviolett gemischt werden (Eder, Sitzungber. d. Akad. d. Wissensch. Wien I, Mathem. Naturw. Klasse 11. Juli 1901; auch abgedruckt in Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse 1904. II. S. 126; Phot. Korr. 1901 und 1909. S, 73; ferner Eder, Denkschriften d. Akademie d. Wiss. Wien 1902).

Für Dreifarbenaufnahmen mit Monobromfluoreszein empfiehlt sich bei der Rotdruckplatte ein schwaches Gelbfilter. Es kann auch als ammoniakalische Lösung des Silbersalzes (ähnlich wie Eosin oder Fluoreszein) der Kollodiumemulsion zugesetzt werden.

Der bekannteste Abkömmling des Fluoreszeins ist das rote Eosin (Tetrabromfluoreszeinnatrium). Es ist (nebst Dijodfluoreszein) der in der Kollodiumphotographie, sowohl für Aufnahmen von Gemälden, als auch für die Rotdruckplatte der Dreifarbenphotographie als überhaupt auch bei Autotypieschwarzaufnahmen am meisten verwendete Zusatz zum Bromsilberkollodium, da es auch die Gesamtempfindlichkeit gegen weißes Licht bedeutend erhöht und kräftige Negative (scharfe Rasterpunkte) liefert.

Man beachte, daß Eosinfarben auf Bromsilberkollodium bei An-

---

1) Die wässerigen Silberbäder zum Sensibilisieren von Eosinbromsilberkollodium aller Art können mit 1% Glyzerin vermischt werden, um allzurasches Vertrocknen zu hindern.

wesenseit der geringsten Spuren von adsorbiertem Bromammonium überhaupt unwirksam sind; bei Bromchloremulsion wirkt es mittelmäßig für sich allein[1]), kommt aber zur vollen enorm kräftigen Wirkung, wenn man Silbernitrat zufügt. Man kann das reine Eosin im Bromsilberkollodium auflösen. Z. B. auf 1 Liter Bromsilberkollodium 25 ccm einer alkoholischen Lösung von Eosin (1:150); diese Mischung ist monatelang haltbar und gewinnt beim mehrtägigen Stehen an Klarheit. Man begießt damit Glasplatten und silbert sie vor der Exposition in einem Silbernitratbade 1:500 oder schwächer, wobei sich Eosinsilber bildet und eine enorme Steigerung der Empfindlichkeit für Grün und Gelbgrün (aber auch für Blau) hervortritt; oder: man fügt eine Lösung von frisch gefälltem Eosinsilber in Ammoniak (meist mit Zusatz von überschüssigem Silbernitrat und von Ammoniumpikrat zur Gelbdämpfung) zur Emulsion, meist mit Zusatz von etwas Glyzerin zur Feuchthaltung derselben, die ungewaschen verwendet wird.

Das Sensibilisierungsband des Eosins fand Eder im Sonnenspektrum und Glasspektrographen verlaufend von zirka 490 $\mu\mu$ ansteigend kräftig von 560 oder 570 $\mu\mu$ verlaufend mit dem Maximum bei etwa 542 $\mu\mu$; auch bei langer Exposition erreicht man praktisch nicht die gelbe D-Linie des Sonnenspektrums (während die Jodeosine die D-Linie erreichen). Im Blaugrün bis Hellblau zeigt sich die Depression (Minimum) im Blaugrün. Die Grünwirkung im Spektrum überwiegt die Blauwirkung[2]). — Dieselbe Art der Sensibilisierung zeigt Eosinsilber, nur ist die Wirkung quantitativ viel kräftiger und ganz wenig gegen Gelb verschoben; man benutzt es in der Praxis mit Vorliebe.

Die Farbenempfindlichkeit des Eosinsilbers genügt für orthochromatische Aufnahmen von Ölbildern und Aquarellen usw.; man

---

1) Die Bromchloremulsion wird durch Eosin auch ohne Silbernitratzusatz ziemlich gut grünempfindlich; es empfiehlt sich in diesem Falle, die gefärbten Eosinplatten vor der Belichtung mit Wasser gut abzuspülen, bis die sog. Fettstreifen verschwunden sind, denn dann fällt der Farbstoff besser an das Bromsilberkorn, was ja bei vielen Farbstoffen eint itt. Die Grünempfindlichkeit des Eosinkollodiums steigt durch nachheriges Baden in Silbernitratlösung auf das Doppelte.

2) Eine heliographische Abbildung des Sonnenspektrums auf Eosin-Bromsilberkollodium veröffentlichte Eder in seiner Abhandlung: „Spektralanalytische Studien über phot. Dreifarbendruck", Denkschriften d. Akad. Wissensch. in Wien, 11. Juli 1902; auch Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse, 1904. Daselbst sind auch die Spektrographien auf Fluoreszein- und Äthylviolett-Bromsilberkollodium abgebildet.

braucht kein gelbes Dämpfungslichtfilter vor das Objekt zu geben, wenn man etwas Ammoniumpikrat dem Eosinsilber beimischt und der Emulsion einverleibt[1]). Enthält das Bild viel Rot oder Braun, so entspricht besser das Pinaverdol oder Pinachrom oder Äthylrot (mit hellgelbem Filter). Ist Purpurrot neben sattem Gelb vorhanden, so soll man Pinazyanol oder dgl. zusetzen. — Man wird aber besser tun, in solchen Fällen, in welchen man gesteigerte Rotempfindlichkeit benötigt, vom Eosin ganz abzusehen, da es sich mit Rotsensibilisatoren im allgemeinen schlecht verträgt und man in diesem Falle zu den neuartigen Isozyaninen (s. d.) übergeht.

In der Dreifarbenautotypie aber wird das Eosin viel mit Grün- oder Gelbfilter zur Herstellung der Rotdruckplatte verwendet.

H. W. Vogel und E. Vogel jr. stellten eine Erythrosin-Silberlösung in folgender Weise her: a) 1 Gramm Erythrosin in 200 ccm reinem Methyl-Alkohol (welcher Erythrosin besser als Alkohol löst); b) 4 Gramm Silbernitrat, gelöst in 4 ccm warmem Wasser, dann verdünnt mit 96 ccm Alkohol. Man mischt 10 ccm a) mit 1 ccm b) und 4 ccm alkoholischem Ammoniak. (Man erhält dies bei Merck in Darmstadt.) Zum Gebrauche mischt man sie mit dem 10fachen Volumen Bromsilber-Kollodium (Phot. Mitt. 12. Oktober 1888). — In den Reproduktionsanstalten wird jedoch das Eosin (Bromderivat) bevorzugt (Eder).

Hierzu sei bemerkt:

Die Lösungen von Eosinsilber (Erythrosinsilber usw. in Ammonniak bilden komplexe Silberverbindungen; das Ammoniak wirkt aber (wenn es in größeren Mengen vorhanden ist) stark auf die Bromsilberemulsion (reifend, schleierbildend). Man kann das Eosinsilber auch in Thiokarbamid, in Thiosinamin, auch Spuren von Zyankalium lösen (etwas Eosinsilber bleibt als Trübung ungelöst) und erzielt damit gute Sensibilisierung für alle Arten von Bromsilberemulsion.

Eosinhaltiges Bromsalzkollodium im Badeverfahren mit starker Silbernitratlösung (s. Seite 190 und 245) bildet in der Schichte ein intensiv färbendes Eosinsilber, das physikalisch mit Eisenvitriol entwickelt werden kann (s. S. 95 und 192). Im Spektrographen tritt das charakteristische Sensibilisierungsband im Grün sehr kräftig auf, jedoch nicht mit einem deutlichen Maximum (wie bei der Emulsion), sondern bei einigermaßen reichlicher Belichtung erstreckt sich das Band der Sensibilisierung von der Fraunhoferschen Linie D kontinuierlich bis an die Grenze des Ultraviolett, ohne daß die Depression im Blaugrün stark hervortreten würde. Noch günstiger verhält sich Äthyleosin. (Eder, Akad. d. Wissensch. Wien. Mathem. naturw. Kl. 11. Juli 1901; auch Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie u. Spektralanalyse. 1904. III. 135.)

Ein sehr guter Sensibilisator für Bromchlorsilberkollodium ist das Dijodfluoreszein (Höchster Farbwerke), auf das zuerst

---

1) Eine solche Eosinsilberlösung stellt man z. B. her durch Lösen von 0,5 g frisch gefälltem Eosinsilber in 2 ccm Ammoniak und 40 ccm Alkohol in der Wärme. Dann fügt man alkoholische Pikrinsäurelösung (1 : 10) so viel zu, bis ein schwacher Niederschlag (Trübung) entsteht, dann 10 ccm Glyzerin und verdünnt das Ganze auf 150 ccm mit Alkohol (E. Albert, Eosinsilberlösung; 1895).

E. Stenger aufmerksam machte. Es sensibilisiert enorm kräftig im Grün bis gegen die gelbe D-Linie im Sonnenspektrum, somit weiter reichend als Eosin (Tetrabromfluoreszeinnatrium) und gibt kräftige Negative, insbesondere in Kombination mit Silbernitrat, in welcher es auch reine Bromsilberkollodien bestens sensibilisiert.

Das viel länger als Sensibilisator bekannte Tetrajodfluoreszeinnatrium oder Erythrosin sensibilisiert (mit Silbernitrat) kräftig für Grün und Gelbgrün bis zur Fraunhoferschen Linie D; die Negative werden vielleicht härter als mit Eosin, die erzielte Empfindlichkeit ist ungefähr gleich dem Eosin. Es wird weniger als dieses verwendet und scheint weniger gut in der Kollodiumemulsion zu wirken, als das Dijodfluoreszein, das derzeit im Vordergrund der praktischen Verwendung steht.

Andere Eosinfarben wirken auch im selben Sinne sensibilisierend, z. B. Phloxin, Rose bengale, das weiter ins Orange sensibilisiert als Eosin, aber sie geben geringere Empfindlichkeit und werden kaum verwendet.

Das zur Gruppe der Eosinfarbstoffe gehörende Rhodamin sowie seine Varianten sensibilisieren hauptsächlich für die gelben Strahlen und sind hierin dem Eosin überlegen, weil sie den Zinnober bei der Reproduktion von Farbtafeln heller wiedergeben; sie werden aber trotzdem gegenwärtig nicht verwendet, weil die Isozyanine viel besser sind.

E. Stenger untersuchte die Wirkung verschiedener Fluoreszeinfarbstoffe auf die Bromchlor-Emulsion (Silbernitrat-Ammoniak) beim Lichte einer Nernstlampe im Gitterspektrographen (Zeitschr. f. Reproduktionstechnik 1908, S. 5), ebenso Zyanin und Isozyanin-Farbstoffe und fand die aus der Tabelle I und Tabelle II ersichtliche sensibilisierende Wirkung nebst dem dazugehörigen Charakter des Negativs.

Stengers Tabelle I.

| Farbstoffe | Sensibilisierungsband bei einer Expositionszeit von | | Maximum der Schwärzung | Charakter der | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1 Min. | 4 Min. | | Schwärzung | Platte |
| Tetrabromfluoreszein (Eosin A; aus Alkohol umkristallisiert) [1] | 510—540 | 480—560 | 520—540 | ziemlich kräftig | klar |
| Dijodfluoreszein . . . . . | 520—565 | 500—575 | 535—565 | stark | sehr klar |
| Dichlorfluoreszein . . . . . | 520—550 | 515—555 | 530—550 | schwach | klar |
| Tetrajoddichlorfluoreszein (Rose bengale) . . . . . | 540—580 | 510—600 | 560—580 | kräftig | klar |
| Tetrabromdichlorfluoreszein (Phloxin extra) . . . . . | Bei 15 Min. Expositionszeit 520-565 | | 535—560 | sehr schwach | sehr klar |
| Tetrabromfluoreszeinäthylester (Primrose) . . . . . | 490—560 | 490—570 | 535—555 | kräftig | sehr klar |

1) Der nicht umkristallisierte Farbstoff sensibilisiert bedeutend schwächer.

Stengers Tabelle II.

| Farbstoffe | Sensibilisierungsband bei einer Expositionszeit von 1 Min. | 4 Min. | Maximum der Schwärzung | Charakter der Schwärzung | Platte |
|---|---|---|---|---|---|
| Zyanin . . . . . | 530—635 | 510—655 | 550—630 | stark | schleierig; Flecke u. Schlieren |
| Diäthylzyanin . . . . . | 565—610 | 540—615 | 585—610 | ziemlich kräftig | klar |
| Pinaverdol (Höchst) . . . . . | 495—610 | 480—630 | 490—550<br>575—600 | stark | klar |
| Äthylrot (Miethe) . . . . . | 500—615 | 485—630 | 500—600 | stark | ziemlich klar |
| Pinachrom (Höchst) . . . . . | 510—650 | 510—660 | 540—570<br>590—620 | stark | ziemlich klar |
| Isocol (Bayer & Co.) . . . . | 510—665 | 500—685 | 560—595 | ziemlich kräftig | ziemlich klar |
| Pinazyanol (Höchst). . . . . | 520—700 | 500—710 | 570—690 | stark | ziemlich klar |

Die in der Tabelle I verzeichneten Fluoreszein-Farbstoffe verwendet Stenger als Zusatz von 25 ccm alkoholischer Farblösung (1 : 150) auf ein Liter gewaschene Bromsilberkollodiumemulsion[1]); ein größerer Zusatz erhöht nicht die Sensibilisierung, sondern schädigt sie durch Schirmwirkung. — Der kräftigste Sensibilisator dieser Gruppe ist Dijodfluoreszein. Die gefärbten Emulsionen dieser Gruppe wurden ohne Waschen belichtet und erst nach der Belichtung mit Wasser gewaschen und mit Rodinal entwickelt. —

Vom violetten zum roten Ende des Spektrums schreitet die Sensibilisierung in folgender Reihe fort:

Tetrabromfluoreszein (Eosin A), Maximum: 520—540,
Dichlorfluoreszein, Maximum: 530—550;
Tetrabromfluoreszeinäthylester (Primsose), Maximum: 535—555;
Tetrabromdichlorfluoreszein (Phloxin extra), Maximum: 535—560;
Dijodfluoreszein, Maximum: 535—565;
Tetrajoddichlorfluoreszein (Rose bengale), Maximum: 560—580.

Die mit den Zyaninen und Isozyaninen gefärbten Emulsionen wurden vor der Belichtung 3 Minuten lang gewaschen und noch naß exponiert.

## Rotsensibilisatoren in der Übergangszeit von 1888—1903.

Zur Zeit der Einführung der Kollodiumemulsion durch Dr. E. Albert in München (1888) wurde Eosinsilber benutzt, welches für Grün und Gelbgrün sensibilisiert war und hohe Gesamtempfindlich-

1) Stenger benutzte Hüblsche Kollodiumemulsion mit etwas Chlorsilbergehalt.

keit ergab. Gesteigerte Empfindlichkeit für Orangerot suchte E. Albert durch Verwendung von Rose Bengal zu erreichen, das aber die Gesamtempfindlichkeit ungünstig beeinflußt; deshalb verwendete er auch Gemische von Eosin und Zyanin.

Erst im Jahre 1897 verdrängte das von E. Valenta empfohlene Äthylviolett, das ein vorzüglicher Rotsensibilisator ist, das Zyanin. Dieses wirkt nur bei Kollodiumemulsionen so günstig, nicht aber bei Gelatineemulsion. Es war in der Dreifarbenphotographie fast 10 Jahre lang in den Reproduktionsanstalten in Verwendung, bis es durch die im Jahre 1904 entdeckten Isozyanine überholt wurde.

Wir wollen diese Sensibilisatoren, die viel technisches Interesse darbieten, im einzelnen besprechen.

Das Zyanin (Zyanin oder Chinolinblau, d. i. Di-isoamylchinozyaninjodid) war von H. W. Vogel für Kollodiumplatten als Rot-Sensibilisator entdeckt und ein Jahrzehnt der einzig bekannte dieser Art. Es gab leicht Flecken und neigte zu Schleiern, aber man fand sich mit ihm ab. Die große Lücke, welche die Zyaninplatten im Gelbgrün, Grün und Blaugrün aufwiesen, veranlaßte E. Albert in München bei der Erzeugung seiner ersten farbenempfindlichen Reproduktions-Kollodiumemulsionen ein Gemisch von Eosinsilber mit Zyanin zu verwenden. — H. W. Vogel kombinierte das Zyanin mit besserem Erfolg mit dem Chinolinrot als Grünsensibilisator (für Gelatineplatten, aber Eder fand dies Gemisch auch für Kollodiumemulsionen zur Herstellung einer Art panchromatischer Platten brauchbar), wenn man die gefärbte Emulsion vor dem Exponieren mit Wasser gut abspült, wie man es bei den Isozyaninen zu tun pflegt. — Allerdings wurden die Zyaninfarbstoffe durch Einführung verschiedener blauer Äthylzyanine praktisch gefördert, weil diese Varianten die oben erwähnten schlechten Eigenschaften des alten Amylzyanins nicht zeigten. Diese neuen Äthylzyanine sind Fabrikate der Farbwerke Meister Lucius und Brüning in Höchst am Main. Zyanin gibt ein Sensibilisierungsband zwischen 540—615 $\mu\mu$, mit dem Maximum bei 585—610 $\mu\mu$ (Eder).

Zunächst wurde im Kollodiumverfahren von E. Valenta im Jahre 1897 (Phot. Korresp. 1897, S. 436; 1899, S. 336) als Orangerot-Sensibilisator das Äthylviolett der Badischen Anilin- und Sodafabrik, auch Höchster Farbwerke, erkannt. Es ist das Natriumsalz des Hexaäthylpararosanilin. Die Emulsionen sind mit diesem Zusatz monatelang haltbar. Sie werden auf Glas gegossen, dann mit Wasser gut gewaschen, wobei der Farbstoff erst zu guter Wirkung kommt; Baden in Silbernitratlösung (1 : 4000) war anfangs empfohlen, ist nicht wirksamer als Waschen mit Wasser. Man mischt 10 ccm alkoholische Äthylviolettlösung (1 : 500) auf 1 Liter Emulsion. — Im Sonnenspektrographen überwiegt beim Äthylviolett-Bromsilberkollodium die Wirkung im Rot und Orangegelb von C—D über die Blauwirkung. Ein Maximum liegt zwischen den Fraunhoferschen Linien C½D im Orangerot bis Gelb, das andere schwächere zwischen D½E im Gelbgrün; ein sehr schwaches drittes Max. im Dunkelrot. Bei sehr langer Belichtung reicht das Sensibilisierungsbad fast kontinuierlich von a—F (von Rot bis Blau), woran sich das Bromsilberband anschließt.

Eine heliographische Abbildung der Spektrographie des Sonnenspektrums auf Äthylviolett und Bromsilber-Kollodium veröffentlichte J. M. Eder im Jahre

1904 (Eder und Valenta, „Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse“ 1904, V). Die Orangerotempfindlichkeit reicht bei normaler Belichtung ein wenig über die Fraunhofersche Linie C hinaus, weshalb dieser Farbstoff ein sehr guter Rotsensibilisator für die Negative der Blaudruckplatte in der Dreifarben-Autotypie ist und wegen der hohen Klarheit der Negative gern verwendet wurde. (Es wird aber vom Pinazyanol übertroffen.)

Ähnlich wie Äthylviolett wirken im Bromsilber-Kollodium als Rotsensibilisatoren die Farbstoffe: Säureviolett oder Alkaliviolett; Indulin sensibilisiert schwach bei D—E, Nigrosin von Rot (ca. 800) bis zur Wellenlänge 530 (E. Valenta, Phot. Korresp. 1899, S. 336).

Die Äthylviolettplatten sind in der Praxis der Dreifarbenphotographie bei dunkelgrünem Lichte zu entwickeln.

## Neue Isozyanine, Chinozyanine als besonders wirksame Sensibilisatoren.

Seit dem Jahre 1904 sind die von den Farbwerken Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. in den Handel gebrachten Isozyanine (Pinaverdol, Pinachrom usw.) (D. R. P. der Höchster Farbwerke Nr. 167 770 vom 26. Mai 1903) von größter Bedeutung geworden, speziell zur Herstellung von rot-, gelb- und grünempfindlichen Platten sowohl für Gelatine- als Kollodiumplatten. — Den Anfang hatte Miethe mit seinem Äthylrot gemacht, dann folgte das ähnlich wirkende Pinaverdol der Höchster Farbwerke, dann das weiter gegen Orangerot sensibilisierende Orthochrom, das von dem besser wirkendem Pinachrom verdrängt wurde. Alle die neuen Isozyanine bewirken auf Bromsilberkollodium ein mehr oder oder weniger geschlossenes Sensibilisierungsband vom Orangerot nächst der Fraunhoferschen Linie C im Sonnenspektrum über Gelb und Grün gegen Blau, mit geringen Erhebungen und Senkungen und Anschluß an Blau und Violett der Bromsilberempfindlichkeit. Man kann somit mit einer einzigen Platte hinter Rot-, Grün- und Violettfiltern Dreifarbennegative herstellen, erhält vortreffliche Grünempfindlichkeit (Pinaverdol), verfügt aber auch über ganz spezielle Rotsensibilisatoren (Pinazyanol, Pinachromblau, Pinachromviolett, Dizyanin), was die Fabrikanten von Bromsilberkollodium für Dreifarbenphotographie sich zunutze machen.

Sowohl die Emulsionsfabriken von E. Albert als auch von Sillib und Brückmann in München bringen Pinazyanol, eventuell Pinachrom, Pinachromviolett in konzentrierten alkoholischen Lösungen (auch mit Zusatz von Äther) als Sensibilisatoren für ihre Emulsionen in den Handel, meist so konzentriert, daß auf 1 Liter Kollodiumemulsion nur 20 ccm Farbstofflösung (E. Albert) oder 100 ccm alkoholätherhaltige Farblösung (Sillib) zugesetzt zu werden brauchen.

SLUB
Wir führen Wissen.

Für Schwarzautotypien steht aber Dijodfluoreszeinsilberlösung in Verwendung, die mit Grün- oder Violettfilter auch für Dreifarbenaufnahmen zur Herstellung der Rot- oder Gelbdruckplatten benützt wird.

Man wird die besonderen Eigenschaften dieser verschiedenen Farbensensibilisatoren erkennen müssen, bevor man zu ihrer phototechnischen Verwendung übergeht[1]).

Im allgemeinen muß man wissen, daß diese Farben am besten ohne Silbernitrat wirken, daß sie im Bromsilberkollodium gelöst dessen Haltbarkeit in der Regel sehr wenig beeinträchtigen; ferner, daß die gefärbten Brom- oder Bromchlorsilberkollodien in ätheralkoholischer Lösung oder in solchen Schichten eine geringe Farbenempfindlichkeit zeigen, aber erst beim Baden in reinem Wasser oder gutem Abspülen unter der Wasserbrause (bis zum Verschwinden der sog. „Fettstreifen") ihre volle Sensibilisierung zeigen; in diesem feuchten Zustande werden sie in der Kamera exponiert und alkalisch entwickelt.

Man fügt z. B. auf 1 Liter Bromsilberkollodium 80 ccm (mindestens 40 ccm) einer alkoholischen Pinaverdollösung (1:1000) oder für spezielle Rotsensibilisierung 10 bis 20 ccm einer alkoholischen Lösung von Pinachromblau (1:2000), da dieser Farbstoff ausgiebiger ist. Die Farben sollen in kleinen Portionen unter gutem Umschütteln (also nicht auf einmal) zur Emulsion gemischt werden.

Ein anderes Verfahren zur Verwendung dieser Farbstoffe besteht in dem Auftragen von sog. „Farbgüssen" auf der halberstarrten frisch gegossenen Bromsilberkollodiumplatte[2]). Man verdünnt 40 ccm der Farbstofflösungen (z. B. Pinachrom 1:1000 in Alkohol gelöst) mit einem Liter 90%igen Alkohol[3]), also in derselben Konzentration, wie man sie dem Kollodium zusetzt. Diese Farbgußlösung soll keinen stärkeren Alkohol enthalten, weil sie sonst die alkoholische Kollodiumschichte angreifen würde. Die filtrierte Lösung läßt man auf der halbgetrockneten horizontalen Platte rasch und gleichmäßig unter steter Bewegung hin- und herfließen und dann an allen vier Ecken abfließen; mindestens

---

1) Über Einteilung und Konstitution dieser Farbstoffe s. Jahrb. f. Phot. 1915 bis 1920.

2) E. Albert in München führte „Farbgüsse" für sein Bromsilberkollodium ein und brachte sie 1904 in den Handel; für Grünsensibilisierung: Eosinsilberlösung, für Rot wahrscheinlich Äthylviolett. Die Übergüsse wurden nach entsprechender Einwirkungsdauer mit Wasser abgespült (Jahrb. f. Phot. 1904, S. 391).

3) Man kann 90prozentigen Alkohol leicht aus dem hochrektifizierten 96% Alkohol durch Zusatz von 60 ccm Wasser pro 1 Liter herstellen.

eine Minute lang muß der Farbguß einwirken. Darauf wird 2—3 Minuten lang gut unter dem Wasserhahn abgewaschen. — Man kann das Farbbad auch in einer Porzellantasse als Bad verwenden (stets filtriert). Die Platten sind nach dem Waschen mit Wasser zu exponieren.

Die Negative mit Farbgüssen der Isozyanine zeigen sämtlich einen sehr weichen Charakter und eignen sich wohl hauptsächlich zu Halbtonaufnahmen, während für Rasternegative die in der Emulsion gefärbten Platten vorgezogen werden, weil die Rasterpunkte kräftiger erscheinen. (Der Eosinsilberüberguß ist aber auch für Autotypien tauglich.)

Wir wollen nun die wichtigsten Farbstoffe der Isozyaninreihe, die in der Photographie Verwendung finden, beschreiben.

Pinaverdol (Höchst a. Main) ist chemisch p-Toluchinaldinchinolinmethylzyaninbromid: Löst sich mit rotvioletter Farbe auf. Liefert auf Bromsilber ein fast kontinuierliches Band der Sensibilisierung von Orangerot über das ganze Spektrum. Die Wirkung beginnt im Orangerot nächst der Fraunhoferschen Linie *C* etwa bei 600 oder 630 $\mu\mu$ (je nach der Belichtungszeit) und verläuft kräftig mit geringen Schwankungen über Orange, Gelb, Grün, Blaugrün im direkten Anschlusse an die Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers im Blauviolett[1]). Die bei anderen Sensibilisatoren so häufig hervortretende Depression im Blaugrün ist beim Pinaverdol fast unmerklich. Es ist ein höchst wertvoller Grünsensibilisator und wichtig für die Rotdruckplatte im Dreifarbendruck (Exposition hinter einem Grünfilter). Die mit Pinaverdol gefärbten Platten (Vorschrift s. S. 251) sind lange Zeit haltbar. Die damit übergossenen Platten erlangen ihre volle Farbenempfindlichkeit erst beim Baden oder gutem Abspülen mit Wasser. Sie werden noch naß verwendet. Die Pinaverdolplatten zeichnen sich durch besondere Schleierlosigkeit aus.

Pinaverdol wurde mit Rotsensibilisatoren gemischt, um bessere Panchromasie zu erreichen. Den Anfang machte man mit Äthylviolett z. B. Zusatz von 30 ccm alkoholische Pinaverdollösung (1:500) und 5 ccm Äthylviolettlösung auf 1 Liter Emulsion (1:500); dies ergab sehr gute schleierfreie Platten, die sowohl für Auf-

---

1) Pinaverdol besitzt ein geschlossenes Sensibilisierungsband von circa 480—630 $\mu\mu$, zeigt ein breites Maximum bei circa 490—550 $\mu\mu$ und ein zweite bei 580—600 $\mu\mu$, jedoch verschwimmen beide Maxima bei etwas längerer Belichtung und Entwicklung zu einem geschlossenen Band. — Ähnlich verhalten sich Pinachrom Äthylrot usw.

nahmen hinter dem Orangefilter als hinter Grünfilter gut verwendbar waren und alle Beachtung verdienen, wenn diese Mischungen auch heute von den Isozyaninen verdrängt sind.

Für die panchromatische Schwarzplatte der Dreifarbenautotypie verwendet man gegenwärtig häufig einen Zusatz von 60 ccm Pinaverdollösung 1:1000 und 10 ccm Pinazyanollösung 1:2000 und von dieser Mischung gibt man zirka 8 ccm auf 100 ccm Kollodiumemulsion. — Oder: 100 ccm Emulsion, 4 ccm Pinaverdol (1:1000 in Alkohol gelöst) und 4 ccm Pinachromviolett (1:1000). — Sowohl Pinazyanol als Pinachromviolett bezwecken die Erhöhung der Rotempfindlichkeit.

Pinachrom der Höchster Farbwerke ist Isozyanin-p-Äthoxychinolin-Äthylzyaninbromid; in Lösung rotviolett. Es liefert ähnlich wie Pinaverdol ein fest geschlossenes Band der Sensibilisierung von Orangerot über Gelb, Grün im Anschluß an Blauviolett. Es hat den Vorteil, daß es etwas weiter gegen Rot im Spektrum sensibilisiert, denn das Band reicht bis ungefähr 650 oder 660 $\mu\mu$ je nach der Belichtungszeit. Dagegen ist die Depression der Empfindlichkeit im Blaugrün (zwischen 450—500 $\mu\mu$) stärker vorhanden, was bei Panchromasie wenig schadet, jedoch immerhin in Anbetracht der geschmälerten Blaugrünempfindlichkeit dem Pinaverdol als Grünsensibilisator einen Vorrang sichert, während bei panchromatischen Aufnahmen bunter Gegenstände die größere Rotempfindlichkeit des Pinaverdols einen Vorteil gewährt. Es wird genau so wie das Pinaverdol in der Kollodiumemulsion verarbeitet.

Orthochrom der Höchster Farbwerke ist Isozyanin-p-Toluchinaldin-p-Toluchinaldinäthylzyaninbromid. Es steht an Rotempfindlichkeit zwischen Pinaverdol und Pinachrom, aber neigt im Kollodium zu Schleierbildung und wird wenig verwendet.

Äthylrot (Miethe) ist Isozyanin-Chinolin- Chinaldinjodäthylzyanin. Löst sich mit rotvioletter Farbe und sensibilisiert ähnlich wie Orthochrom, jedoch klarer, schleierloser. Das Homokol (Farbwerke Bayer in Elberfeld) ist ein Isozyanin, nämlich Isozyaninäthylsulfat.

Das Pantochrom[1]) von Lumière verhält sich wie ein Gemisch von Pinachromviolett und Pinaverdol u. dergl.

Pinazyanol der Höchster Farbwerke ist in Lösung blau. Es ist einer der gewaltigsten Sensibilisatoren für Rot und Orange

1) Vergl. die tabellarische Zusammenstellung der wichtigsten Sensibilisatoren, Eder, Rezepte u. Tabellen f. Photographie. 12. Aufl. 1927. S. 321.

und übertrifft an Rotempfindlichkeit das Zyanin, das Äthylviolett, das Pinachrom und seine Verwandten. Man fügt auf 100 ccm Bromsilberkollodium 4 bis 8 ccm einer alkoholischen Lösung von Pinazyanol (1:2000); die gefärbte Emulsion ist ziemlich haltbar. Die Platten müssen nach dem Erstarren vor der Exposition einige Minuten mit Wasser bis zum Verschwinden der sog. Fettstreifen gewaschen werden. Die Gesamtwirkung der Sensibilisierung im Sonnenspektrum reicht von Rot über Orange ins Gelb; für Grün sensibilisiert Pinazyanol nicht. Die Wirkung erstreckt sich von ungefähr 520 bis 700 $\mu\mu$ oder 710 $\mu\mu$. Das Sensibilisierungsmaximum ist breit und liegt bei 570—690 $\mu\mu$. (Eder.) Man entwickelt bei grünem Dunkelkammerlicht.

Ein Gemisch von Pinazyanol mit Pinaverdol[1]) füllt die Lücke der Empfindlichkeit, welche das Pinazyanol im Grün zeigt, sehr gut aus, so daß sich hiermit sehr gute panchromatische Schichten von Rot über das ganze sichtbare Spektrum herstellen lassen, das nur eine Empfindlichkeitslücke im äußeren dunklen Rot zeigt, die allerdings bei photographischen Reproduktionen praktisch nicht schadet. — Pinazyanol kann auch mit Akridinorange gemischt werden[1]).

Pinazyanol gibt so hohe Rotempfindlichkeit, daß das Vorschalten eines Orangefilters die Expositionszeit nicht wesentlich verlängert.

---

1) Um die Sensibilisierungslücke im Grün beim Pinazyanol auszufüllen kann mit Erfolg Akridinorange (Leonhard) beigemischt werden, um panchromatische Platten für die Schwarzdruckplatte im Vierfarbendruck zu erhalten, oder um hinter Rot- und Grünfiltern Aufnahmen machen zu können. Akridinorange arbeitet schleierlos und korrigiert auch die Blauempfindlichkeit, weil seine Wirkung sich von Gelbgrün über Grün bis einschließlich Blau erstreckt. — Solche Pinazyanol-Akridinorange-Sensibilisator-Lösungen werden von Fabriken von Bromsilberkollodium in alkoholisch-ätherischer Lösung in den Handel gebracht (Eder). — Auch gibt ein Gemisch von Pinazyanol (1:1000 Alkohol), Pinaverdol (1:1000) und Akridinorange von Leonhard (1:500 Alkohol), alle drei gemischt zu gleichen Teilen, gute panchromatische Effekte. Das Akridinorange der ehemaligen Farbenfabrik von Leonhard kommt nur in Form des Zinkdoppelsalzes in den Handel, während das reine salzsaure Akridinorange schwierig zu bekommen ist (es wird von den Höchster Farbwerken im Bedarfsfalle hergestellt); es ist hygroskopisch und in Alkohol und Äther gut löslich. Die Farbenfabrik Leonhard ist 1926 in der „Farben-Industrie-Aktiengesellschaft“ mit dem Werke Mainkur von Leopold Cassella in Frankfurt a. M., sowie mit der Agfa und den Höchster Farbwerken vereinigt; Cassella erzeugt das Leonhardsche Akridinorange.

Das Pinazyanol ist der am meisten angewendete Rotsensibilisator in Bromsilberkollodium (auch bei Gelatineplatten) und wird auch von den Emulsionsfabrikanten mit Vorliebe als Sensibilisator für die „Blaudruckplatte“ bei der Dreifarbenphotographie verwendet. —

Pinachromblau der Höchster Farbwerke ist ein hervorragender Rotsensibilisator von sehr großer Rotempfindlichkeit und übertrifft hierin das Pinazyanol. Das Sensibilisierungsband erstreckt sich weit vom Dunkelrot über Orange gegen Gelb, aber ist in der gelben und orangegelben Zone nicht so wirksam, wie Pinazyanol. Man fügt auf 100 ccm Bromsilberkollodium zirka 4 ccm einer Lösung von Pinachromblau (1:2000 in Alkohol). Die Mischung ist lange haltbar und die gegossenen Platten sind vor der Belichtung mit Wasser zu waschen. — Man verarbeitet solche Platten im grünen Dunkelkammerlicht.

Das sogenannte Pinazyanolblau (Höchst a. M.) sensibiliert Bromsilberkollodium für Rot, aber weniger gut als das vorige.

Dizyanin (Höchst a. M.) reicht am weitesten vom hellen Orangerot bis ins dunkle Rot, ja sogar Infrarot und übertrifft hierin alle anderen Sensibilisatoren; man kann es auch zur Herstellung von Dreifarbenaufnahmen hinter Rotfilter verwenden, weil es gute Negative liefert, jedoch ist die Gesamtempfindlichkeit wesentlich geringer als die von Pinazyanol und Pinachromblau, weshalb diese für die Reproduktionstechnik günstiger erscheinen.

Pinachromviolett liefert eine gute Sensibilisierung über Orangerot, Orangegelb. Seine Rotempfindlichkeit ist größer als die von Pinachrom, aber seine Grünempfindlichkeit wesentlich kleiner. Der Verfasser erhielt sehr gute panchromatische Platten mit gleichmäßig verteilter Farbenempfindlichkeit mittels einer Kombination von gleichen Teilen Pinachromviolett und Pinaverdol.

Panchromatische Schwarzdruckplatten nach Ölgemälden stellt man mitunter mit Pinachromviolettemulsion her. (Sie ist stärker gegen Rot empfindlich, als das meistens bevorzugte Pinachrom, und noch weit mehr rotempfindlich als die häufig mit und ohne Gelbfilter verwendete Eosinsilberemulsion.)

Badet man die Pinachromviolett-Bromsilberkollodiumplatten in einer schwachen Boraxlösung (z. B. 1:200), bis die „Fettstreifen“ verschwinden, so erzielt man erhöhte Farbenempfindlichkeit.

SLUB
Wir führen Wissen.

### Gelbe und orangegelbe Farbstoffe, die für Grün, aber auch für Blau sensibilisieren.

Wir haben erwähnt, daß das Fluoreszein, seine Chlor-, Brom- und Jodderivate, die sogenannten Eosinfarbstoffe, für Grün und mehr oder weniger ins Gelb reichend sensibilisieren. Man verwendet sie in der Tat als Sensibilisatoren für Bromsilberkollodium in Form ihrer Silberverbindung für Negative zu Rotdruckplatten.

Pinaflavol der Höchster Farbwerke ist ein vorzüglicher Grünsensibilisator sowohl für Bromsilbergelatine als auch für Kollodiumemulsion. Es gibt ein breites Sensibilisierungsband im Grün, mit dem Maximum nächst der Fraunhoferschen Linie *E* im Grün (ungefähr bei der Wellenlänge 530 bis gegen *D* im Gelb, 589) und schließt sich in gleichmäßiger Wirkung über Blaugrün an die Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers im Blau an. Es wirkt ähnlich wie Erythrosin oder Eosin, gibt beim Photographieren von Farbtafeln die gelben und grünen Farben hell wieder, aber mit Pinaflavol zeigt die Sensibilisierung keine Lücke im Blaugrün, die bei Eosinfarben sich bemerkbar macht. Es läßt sich mit Pinaverdol zur Herstellung panchromatischer Platten mischen oder mit anderen Isozyaninen. Bei der Herstellung der Rotdruckplatte genügt ein Gelbfilter (Eder, Phot. Korresp. 1921, S. 29; daselbst eine Spektrumphotographie. — König, Phot. Rundschau. 1921).

Thiazolgelb (von Bayer in Elberfeld, sowie der Aktiengesellschaft f. Anilinfabrik. in Berlin) ist die Diazoamidoverbindung der Dehydro-Toluidin-Sulfosäure; es wurde von E. Valenta (Photograph. Korresp. 1901, S. 232) als Sensibilisator für Blauviolett bis Grün bei Bromsilbergelatine und -kollodium erkannt; er fand seine Sensibilisierung von Blau (über *F*) anfangs bis Grün und Gelb (bis $C\ ^3/_4\ D$). — Sieben Jahre später befaßte sich E. Stenger damit und mischte 8 ccm einer Lösung von Thiazolgelb (*G*) im 80%igen Alkohol (1:600) mit 100 ccm Kollodiumemulsion und fand nach dem Wässern ein Sensibilisierungsband zwischen 460—575 $\mu\mu$ und darüber hinaus, mit einem Maximum im Grün bei 480—560 $\mu\mu$ bei starker Deckung und großer Klarheit der Negative, also eine Empfindlichkeitssteigerung von Blau über Grün gegen Gelb (Z. f. Reproduktionstechnik 1908, S. 7).

Das Thiazolgelb ist in Alkohol ziemlich gut löslich; man löst am besten zuerst in ganz wenig heißem Wasser und gibt dann den Alkohol dazu. Äther löst das Thiazolgelb sehr wenig und fällt es sogar aus der alkoholischen Lösung größten-

teils auf. Reine alkoholische Lösungen können aber zum Sensibilisieren von Bromsilber-Kollodium verwendet werden, weil die Wirkung trotz großer Verdünnung außerordentlich groß ist (Eder).

Das Thiazolgelb wirkt als Zusatz zu Zyanin und Isozyaninplatten schleierwidrig, jedoch wird die Lücke der Empfindlichkeit in Blaugrün durch den Zusatz von Thiazolgelb nicht geschlossen (E. Stenger). Immerhin kommt diese Gruppe der zuerst von E. Valenta angegebenen gelben Farbstoffe[1]) als Sensibilisatoren für Blau in Betracht, sie wirken bei Bromsilberkollodium auffälliger als bei Bromsilbergelatineplatten, weil die Kollodiumplatte an und für sich weniger weit ins Hellblau reicht als die Gelatineplatte, weshalb die Sensibilisierung des Bromsilberkollodiums für Blau gegen Grün eine erhöhte Bedeutung besitzt. E. Valenta gab (Phot. Korresp. 1901) eine ganze Reihe von solchen gelben Farbstoffen, die für Blau sensibilisieren, an, und zwar: das dem Thiazolgelb ähnlich wirkende Nitrophenin gelb, das Bromsilberkollodium für Blau und Grün ($D\,^1/_4\,E$) sensibilisiert und in konzentrierten alkoholischen Lösungen dem Bromsilberkollodium (10 %) zugesetzt wird; das Titangelb der Firma Holliday & Sons (Diazo-Amido-Verbindung aus diazotierter Dehydrotoluidinsulfosäure und Dehydro-Toluidin-Sulfosäure); diese geben ein gleichmäßig starkes Band von der Mitte des Grün über Blau und Violett. Der Schwerpunkt der Plattenempfindlichkeit rückt gegen Blau vor. Hierher gehören die gelben Akridinfarbstoffe, z. B. das von J. M. Eder und E. Valenta im Jahre 1894 als Sensibilisator für Blaugrün und Blau empfohlene Akridingelb und das Chrysanilin, das schon Lohse (1887, Phot. Archiv) als Sensibilisator für Blau und Grün erkannt hatte und auch auf Kollodiumemulsion wirkt; viel kräftiger sensibilisierend wirken nach E. Valenta das Thiazolgelb und das „Canary“ (jetzt nicht mehr erzeugt) der Firma Holliday & Sons, und das ähnlich wie letzteres wirkende Auramin*O* der Aktienges. f. Anilinf. in Berlin. Das Maximum der Sensibilisierung liegt zwischen Grün und Hellblau; näher gegen Hellblau als beim Thiazolgelb; bei

---

1) E. Valenta fand, daß das „Cotton Yellow“ und „Canary Yellow“ der englisch-amerikanischen Farbenfabrik von Reade Holliday Bromsilber für Blau sowie für Ultraviolett sensibilisiert. (Diese Farben werden derzeit nicht mehr hergestellt, aber die englische Farbenfabrik Greff - Dyestuffs Ltd. stellt in der gleichen Weise Farbstoffe unter derselben Bezeichnung her. — Das „Baumwollgelb“ entspricht dem oben beschriebenen Thiazolgelb. — Das „Canarygelb“ ist ähnlich dem Auramin O der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. — E.)

sehr langer Belichtung rückt die Sensibilisierung gegen Gelb vor. Diese „Canary“ wirkt analog dem Kanarin der Fabrik Dahl u. Co. in Barmen. — Beide steigern auch die Empfindlichkeit von Bromsilbergelatine für Blauviolett. (Vergl. S. 254, Fußnote.)

Viele gelbe Farbstoffe sind als Sensibilisatoren unwirksam, z. B. Säuregelb, Indischgelb, Afgangelb, Waldgelb (Holliday), Arnika (Geigy), Mikadogelb, Azogelb (Mühlheim), Chloramingelb, Chromgelb, Diamantflavin (Bayer), ferner Pikrinsäure usw., wie E. Valenta fand. — Über gelbe und rote Farbstoffe zur Vermeidung von Lichthöfen s. S. 265.

## Verschiedene Farbensensibilisatoren, die in der Praxis nicht verwendet werden. Pflanzenfarben, Blutfarbstoffe.

Folgende Farbensensibilisatoren sollen hier erwähnt werden, nicht nur aus historischen Gründen, sondern auch um bei Proben dieser Art den Experimentator vor unnützer Arbeit zu bewahren und den theoretischen Überblick zu erweitern.

Glycinrot, das von E. Valenta als Sensibilisator für Bromsilber-Gelatineplatten zuerst erkannt worden war, wurde später von E. Stenger dem Bromsilber-Kollodium zugesetzt und eine Sensibilisierung von 460—650 $\mu\mu$ und darüber hinaus erreicht, mit dem Maximum bei 520—625 $\mu\mu$. Gemische mit Thiazolgelb gaben ein geschlossenes Sensibilisierungsband von 360—680 $\mu\mu$. (Zeitschr. f. Reproduktionstechnik 1908, S. 7.)

Die blauen und grünen Diaminfarbstoffe der Farbwerke Cassella sensibilisieren für Orangegelb bis Rot, ähnlich (aber nicht so gut) wie Äthylviolett (Valenta).

Unter den Farbstoffen der Kongogruppe, die nicht besonders gut wirken, fand Valenta das Kongorubin der Berliner Anilinfabrik brauchbar für Orangerot bis Gelb (B½C bis D); es wird mit Silbernitrat kombiniert. (Phot. Korresp. 1897, S. 91.)

Farben-Sensibilisatoren, welche gänzlich veraltet sind, sind das Korallin oder Aurin, welches für Grün sensibilisiert. Es ist nur bemerkenswert, weil H. W. Vogel damit die Farben-Sensibilisierung entdeckte; es wurde von Ducos du Hauron für seine Dreifarbenplatten in den 70er Jahren verwendet. Naphtalinrot (Magdalarot) sensibilisiert das Bromsilber-Kollodium für Gelb (Maximum 589), ebenso Anilinrot (Maximum 574); aber die Wirkung ist eine sehr ungenügende. Dasselbe gilt von Aldehydgrün, dem Methylviolett und manchen Pflanzenfarben, wie z. B. dem Chlorophyll, welches mehrere theoretisch sehr interessante Sensibilisierungsbänder liefert (Becquerel 1874, Cros 1879, Eder 1915).

Der Farbstoff des Orleans sensibilisiert in der Gegend des Gelbgrün, Karmin gleichfalls, ebenso Saflorrot. Alle diese Farbstoffe, deren historische Entwicklung in den früheren Auflagen dieses Werkes samt genauer Literaturangabe beschrieben wurde, sind praktisch wertlos.

Sensibilisierungsspektren von Pflanzenfarbstoffen auf Bromsilberkollodium untersuchte J. M. Eder („Sitzb. d. Akad. Wiss.“, Wien, math.-naturw. Kl., 1915, IIa,

Bd. 124, S. 1061; Jahrb. f. Phot. 1915/20. S. 199). Auf Bromsilberkollodium wirken im allgemeinen diese Pflanzenfarbstoffe viel kräftiger als auf Gelatineplatten. Z. B. ist die sensibilisierende Wirkung von Chlorophyll (alkoholische Blattgrüntinktur) und anderen Pflanzenfarbstoffen auf Bromsilbergelatine nur schwierig nachweisbar, wenn sie auch tatsächlich in geringem Grade vorhanden ist[1]), während die photographische Sensibilisierung des Chlorophylls auf Bromsilberkollodium gewaltig stark hervortritt.

Das ungefärbte Bromsilberkollodium wird auf Glasplatten in der üblichen Weise gegossen, der Überschuß abgegossen und die erstarrte, noch feuchte Schicht mit der alkoholischen Farblösung gut übergossen, der Überschuß abfließen gelassen, mit Wasser kurz abgespült und die Platten noch feucht im Spektrographen belichtet.

Die alkoholischen Pflanzenextrakte sollen intensiv gefärbt sein. Falls der Farbstoff überhaupt ein Sensibilisator ist, so fällt er dann an das Bromsilberkorn leicht an und erteilt demselben erhöhte Farbenempfindlichkeit, wobei die Sensibilisierungsbänder mit den Absorptionsbändern der Farbstoffe nicht genau im selben Spektralbezirke liegen.

Farbstoffgemische, welche bei der visuellen Absorptionsspektralanalyse häufig ein schwer zu entwirrendes Gemisch von Absorptionsbändern zeigen, reagieren meistens ungleich auf Bromsilber; häufig fällt der eine Farbstoff kräftig auf das Bromsilber an, der andere aber nicht, und dann tritt nur das Photosensibilisierungsband des ersteren hervor, nicht aber das des zweiten.

Auf diese Weise kann man oft interessante Aufschlüsse beim Studium der Beständigkeit oder der Unbeständigkeit gewisser Sensibilisierungsbänder in Farbstoffgemischen gewinnen. Manche Farbstoffgemische (künstliche und natürliche Farbstoffe) zeigen z. B. bei der visuellen Spektralanalyse ihrer Lösungen starke Absorptionsstreifen; dieselben erteilen aber dem Bromsilber keineswegs gleich intensive Sensibilisierungsstreifen im Spektrum; oft tritt das Maximum der einen Komponente mehr oder weniger zurück, es bleibt nur das andere übrig; es verdrängt eben nicht selten der

1) Auf die geringe sensibilisierende Wirkung des Chlorophylls auf Bromsilbergelatine und auf das Verhalten von Gelatine- und Kollodiumplatten gegen Chlorophyll machte Eder zuerst im Jahre 1884 aufmerksam (in diesen Sitzb., Wien, vom 4. Dezember 1884 und vom 3. Dezember 1885).

kräftigere photographische Farbensensibilisator den schwächeren, gleichgültig, ob sie optisch gleich starke Absorptionsstreifen zeigten oder nicht. Zusatz von Säuren oder Basen ändert dieses Verhalten der Farbstoffe.

Dies ergibt eine neuartige Methode der Spektralanalyse von Farbstoffen (mittels der Sensibilisierungsbänder auf Bromsilbergelatine), welche die visuelle Absorption spektralanalytisch ergänzt; es sind Tönungen von Farbstoffgemischen je nach ihrem Sensibilisierungsvermögen möglich, indem manche visuelle Absorptionsbänder verschwinden, andere in der Sensibilisierung auftauchen, z. B. die nicht sensibilisierende Pikrinsäure neben sensibilisierenden Farbstoffen usw.

Chlorophyll aus frischen Efeublättern durch Extraktion mit Alkohol. Schon bei kurzer Belichtung des damit gefärbten Bromsilberkollodiums im Glasspektrographen mit Sonnenlicht zeigte sich eine stark hervortretende Sensibilisierung bis ins Dunkelrot mit fast charakteristischen Chlorophyllbanden; bei längerer Belichtung schließen sich diese zu einem fast kontinuierlichen Sensibilisierungsbande. Man kann fünf Sensibilisierungsmaxima des Chlorophylls von Grün bis Rot erkennen, deren Wellenlänge in der nachstehenden Tabelle angegeben ist.

| Frisches Chlorophyll aus Efeu | Mitte der Maxima |
|---|---|
| Erstes Maximum der Sensibilisierung, starke Hauptbande (ungefähr von 715 bis 690) . . . . . | 705 $\mu\mu$ |
| Zweites Maximum, schwächer . . . . . | 674 „ |
| Drittes „ sehr schwach . . . . . | 620 „ |
| Viertes „ „ „ . . . . . | 565 „ |
| Fünftes „ deutlich . . . . . | 495 „ |

Alkoholischer Extrakt von Spinat, genauer gesagt von Mangoldblättern (kultivierte Varietät der Runkelrübe, Beta vulgaris), verhält sich ähnlich, wenn auch die beiden Sensibilisierungsmaxima 705 und 674 weniger deutlich zu erkennen sind.

Die Blätter vom wilden Wein (Ampelopsis hederacea) verhielten sich abweichend vom Efeu. Die mit dieser Tinktur gefärbten Bromsilberkollodiumplatten zeigten nicht das charakteristische Chlorophyllsensibilisierungsband im Dunkelrot (705), welches im frischen Blattgrün des Efeus usw. so deutlich hervor-

tritt; das andere Sensibilisierungsmaximum liegt bei 674, sowie bei dem mit Zitronensäure angesäuerten frischen Efeuchlorophyll. Die Maxima 628 und 559 kommen deutlich hervor. Ferner tritt ein neues schwaches Band bei 525 auf, während das Efeuband 495 beim wilden Wein fehlt.

Aus der spektralanalytischen Untersuchung dieser verschiedenen Arten von Blattgrün und aus dem Vergleich der Sensibilisierungsspektren mit ihren Absorptionsspektren folgert Eder, daß die grünen alkoholischen Extrakte von grünen Pflanzenteilen, das sogenannte "Rohchlorophyll", zwei Chlorophyllarten, das Chlorophyll a und Chlorophyll b (nach Willstätter) enthalten, wozu noch das Xanthophyll nebst Carotin und anderen Carotinoiden in Betracht kommen.

Die im Herbst intensiv rot gewordenen Blätter des wilden Weines geben mit Alkohol eine intensiv rote (fast blutrote) Lösung. Dieselbe bewirkt auf Bromsilberkollodium ein deutliches Sensibilisierungsspektrum, das bei längerer Belichtung als geschlossenes Band über Grün, Gelb und Rot verläuft. Bei kürzerer Belichtung erkennt man ein schwaches Sensibilisierungsmaximum bei 647, zwischen den Fraunhoferschen Linien $B\,^1/_3\,C$ im Rot. Das etwas breitere Maximum liegt bei 620 $\mu\mu$ im Orange und ein drittes im Gelbgrün bei 553 $\mu\mu$. Dazu kommen die Sensibilisierungsstreifen 674 und 620, welche Chlorophyllbanden von kleinen Resten des Blattgrüns herrühren.

Keineswegs identisch mit dem Verhalten des Farbstoffes der roten Herbstblätter des wilden Weines sind die grellroten Herbstblätter des Ahornbaumes.

Bei frischen blauen Weintrauben läßt sich aus den Häuten der Beeren mit reinem Alkohol leicht ein roter Farbstoff extrahieren [1]), welcher in mehr oder weniger verändertem Zustande auch im roten Wein vorkommt. Die intensiv rote alkoholische Lösung solcher Weintraubenhäute bewirkt auf Bromsilberschichten ein deutliches breites Sensibilisierungsband, das sich über Gelb und im Orange von 685 bis 551 mit dem Maximum bei $\lambda = 643\ \mu\mu$ erstreckt.

1) Nach Heise sind im Rotwein zwei Farbstoffe vorhanden, in frischen blauen Trauben hauptsächlich ein alkohollöslicher roter Farbstoff (vgl. Kayser, a. a. O. S. 77). — Willstätter beschreibt den roten Farbstoff der blauen Traubenhäute unter dem Namen „Oenin" (Sitzb. d. Preuß. Akad. d. Wiss., Berlin, 1914, S 402; Liebigs „Annal. d. Chemie", 1915, Bd. 408, S. 1).

Rote Rüben. Die roten Rüben (Beta vulgaris, Subspecies Rapa forma rubra) geben einen tiefroten Alkoholextrakt, welcher auf Bromsilberkollodiumschichten sensibilisierend wirkt. Ein breites Sensibilisierungsband erstreckt sich im Rot zwischen den Fraunhoferschen Linien *B* und *C* mit dem Maximum 674, welches ein Rest des Chlorophyllspektrums ist, während ein zweites, charakteristisches, starkes Sensibilisierungsband im Grün deutlich hervortritt, mit dem Maximum bei 520 $\mu\mu$; dieses Sensibilisierungsband gehört den roten Farbstoffkomponenten der roten Rübe an.

Blüten vom roten Phlox. Der alkoholische Auszug roter Blüten von Phlox zeigt bei genügender Konzentration nach Extraktion von sehr viel Blüten eine intensiv rote Färbung; die Farbstofflösung macht Bromsilber in einem schwachen Sensibilisierungsband für Grün, Gelb und Orange empfindlich.

Getrocknete Heidelbeeren (Vaccinium Myrtillus) geben an Alkohol einen dunkelroten Farbstoff ab, welcher dem dunkelroten Farbstoff der schwarzen Johannisbeere ähnlich erscheint. Bromsilberkollodium wird von den Farbstoffen der Heidelbeeren, ähnlich wie mit Ribes nigrum, für Grün, Gelb bis ins Dunkelrot sensibilisiert.

| Farbstoff der Heidelbeere | Mitte der Maxima |
|---|---|
| Erstes Maximum bei . . . . . | 700 $\mu\mu$ |
| Zweites „ „ . . . . . | 679 „ |
| Drittes „ „ . . . . . | 638 „ |
| Viertes' „ „ . . . . . | 563 „ |
| Fünftes „ „ . . . . . | 530 „ |

Die frischen schwarzen Beeren des Hollunders (Sambucus niger) geben an Alkohol einen roten Farbstoff ab, der sich gegen Bromsilber ganz anders verhält als der Farbstoff der Beeren von Ribes nigrum und der Heidelbeere, da ihm die vorhin erwähnte starke Rotsensibilisierung der beiden letztgenannten fehlt.

Die Curcumawurzel gibt an Alkohol den bekannten gelben Farbstoff (Curcumin) ab. Diese Curcumatinktur absorbiert kräftig das Violett, Blau und Grün.

Die Untersuchung des Sensibilisierungsspektrums der mit Ammoniak versetzten Lösung ergab ein kräftiges Sensibilisierungsband von Rot bis Grün von der Fraunhoferschen Linie A bis F, mit einer Maximalwirkung ungefähr bei 539. Dies spricht dafür, daß

tatsächlich die ammoniakalische Curcumatinktur schon von Rot an mit einem Bande im Grün auf Bromsilber reagiert, was zur Sensibilisierung führt. Diese Curcuma-Bromsilberplatte zeigt gute Panchromasie, aber leider mäßige Gesamtempfindlichkeit.

Alkannawurzel. Deren Lösung wirkt auf Bromsilberkollodium wenig oder gar nicht sensibilisierend.

Roter Fliegenschwamm (Agaricus muscarius). Die grellroten Häute dieses Pilzes geben an Alkohol einen intensiv orangegelben Farbstoff ab, welcher Bromsilberkollodiumschichten in zwei aneinanderschließenden Sensibilisierungsbändern im Blaugrün zwischen den Fraunhoferschen Linien *E* und *F* und im Gelbgrün zwischen *F* und *D* empfindlich macht.

Auch die Täublings-(Russula-)Arten liefern schwache Sensibilisatoren.

Die Farbstoffe des Blutes erkannte Eder als Sensibilisatoren für Bromsilber- und besonders für Chlorsilbergelatine. Mit Hämatoporphyrin in schwach ammoniakalischer Lösung ergeben sich vier starke Sensibilisierungsmaxima (Bänder) bei 630, 583, 555, 525. Bei reicherer Belichtung erstreckt sich die Wirkung von 650 bis 500. Hämin und Oxyhämoglobin wirken nicht sensibilisierend. (Eder, Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. Wien. Mathem. Naturw. Kl. 20. Februar. 1913; Phot. Korresp. 1914.)

## VIERUNDVIERZIGSTES KAPITEL.

# GELBE FARBSTOFFE ZUR DÄMPFUNG DER WIRKUNG DES BLAU BEI ORTHOCHROMATISCHEN AUFNAHMEN. — LICHTHÖFE.

### Ultraviolette Dämpfungsfilter.

Manche Sensibilisatoren bewirken im Bromsilberkollodium eine so große Steigerung der Farbenempfindlichkeit, daß man bei der Reproduktion farbiger Vorlagen farbentonrichtige Aufnahmen erhält, ohne daß die Wirkung der blauen Pigmentfarben allzu störend sich vordrängt. Zahlreiche Malereien können somit in günstigen Fällen ohne Vorschaltung eines Gelbfilters mit orthochromatischer Kollodiumemulsion reproduziert werden.

Verlangt aber das Farbenoriginal eine Dämpfung des Blau, so kann ein schwaches Gelbfilter vor das Objektiv oder vor die Lichtquelle eingeschaltet werden.

Man kann aber auch das gelbe „Dämpfungsfilter“ in die sensible Emulsionsschichte legen, wie dies E. Albert seit dem Jahre 1888 mit seiner Eosinsilberkollodiumemulsion[1]) machte, indem er der Farbstofflösung einen Zusatz von gelbem pikrinsauren Ammoniak gab; dieser gelbe Farbstoff dämpft das Blau und hält die Platte klar; das allerdings hindurchgelassene Ultraviolett schadet in der gewöhnlichen Reproduktionstechnik, insbesondere bei Ölgemälden wenig. Die Pikrinsäure wirkt aber keineswegs als Farbensensibilisator (im Gegensatz zu gewissen anderen gelben Farbstoffen).

Das Ammoniumpikrat zur Dämpfung der Blauempfindlichkeit steht heute noch im Gebrauch, weil es die Platten nicht verschleiert. In neuerer Zeit werden Blau absorbierende (dämpfende) gelbe Farben namentlich von den Farbwerken Meister, Lucius und Brüning in

---

1) Erst später wendete man dieses Prinzip der Blaudämpfung mittels gelber Farbstoffe auch auf orthochromatische Gelatineplatten an, worüber in „Eder, Jahrbuch f. Phot.“ 1915/20, S. 195 berichtet wurde.

Höchst am Main in den Handel gebracht, speziell für Kombination mit der ganzen Gruppe der Isozyanine, aber auch mit Eosinfarben. Alle für Gelatineplatten brauchbaren Dämpfungsfarbstoffe (Tartrazin, Rapidfiltergelb, Pirazolgelb usw.) sind mehr oder weniger auch mit Bromsilberkollodium verwendbar; diese gelben Filterfarbstoffe absorbieren außer Blau auch das Violett und Ultraviolett. Die geringe Ultraviolettdurchlässigkeit des Tartrazins kommt praktisch nicht zur Wirkung. Neuere farbenempfindliche Bromsilberkollodien für direkte Aufnahme ohne Lichtfilter scheinen mitunter solche gelbe, auch das Ultraviolett adsorbierende Farbstoffe zu enthalten. E. Albert in München legte allerdings Wert auf die Beseitigung des Ultraviolett bei Dreifarbenaufnahmen (s. S. 266).

## Lichthöfe als Entwicklungsphänomen nasser Platten.

Nimmt man eine ganz dunkle Scheibe auf mäßig hellem Hintergrunde mit nassen Kollodiumplatten auf, so erscheint ein heller Rand um den dunklen Gegenstand — also eine dem eigentlichen Lichthofe entgegengesetzte Erscheinung. Abb. 64 zeigt das Bild einer hell beleuchteten Scheibe auf dunklem Grunde (die Abbildung stellt eine positive Kopie nach dem mit Lichthof behafteten Negativ dar). Abb. 65 zeigt aber den hier erwähnten hellen Rand um dunkle Gegenstände. Man hat auch bemerkt, daß sich auch ein Lichtschein um eine Person abbildete [1]).

Abb 64.

Abb 65.

Hofbildung.

Der Grund dieser beim nassen Kollodium-Verfahren mitunter auftretenden Erscheinung liegt darin, daß sich an den Kanten der durchsichtigen Stellen dichtere Silberniederschläge ausscheiden. Der Überschuß an Silbernitrat, welcher an den durchsichtigen Stellen bei der Entwickelung disponibel bleibt, lagert an den zunächst liegenden Partien Silbermoor reichlicher ab, als im Innern der hellen Fläche (Fink und Schrank [2]). Dieselbe Erklärung gibt Marlow [3]), welcher diese Erscheinung „mechanische Halation" nennt.

Über die seitliche Verbreiterung des Bildes während der Entwickelung siehe II. Band, 1. Teil.

Über die hauptsächlichen Ursachen der Entstehung von „Reflexions-" oder „Diffusions-Lichthöfen" bei photographischen Aufnahmen wird an anderen Stellen dieses Werkes geschrieben. [4])

## Verwendung von gefärbten Emulsionsschichten zur Vermeidung von Lichthöfen.

Sowohl Kollodium-, als auch Gelatineplatten geben weniger Lichthöfe, wenn man die Emulsionsschicht mit gelben oder roten Farbstoffen färbt, wodurch das

1) Riewel, Phot. Korresp. 1868. S. 51.
2) Phot. Korresp. 1868. S. 51.
3) Phot. Archiv. 1868. S. 249.
4) Vergl. Eder, Rezepte u. Tabellen f. Photogr. 12. Aufl. 1927.

Eindringen von photographisch wirksamem Licht ins Innere der Schicht vermindert wird. Diese Tatsache versuchte man schon in den 70er Jahren des vorigen Jahrhunderts, als noch die Kollodiumplatten ausschließlich verwendet wurden, zu verwerten, um die „Präservative" für Kollodium-Emulsionsplatten durch Farbstoff-Zusätze (Karminschwefelsäure, Korallin) zu verbessern, wodurch man Schutz gegen Irradiation bezwecken wollte.

Solche Bromsilberkollodiumplatten mit Gummi-Gallus-Präservativ und beigemischtem Korallin brachte 1873 Worthley in England in den Handel und H. W. Vogel entdeckte in diesem Jahre bei der spektrographischen Prüfung solcher Platten, daß sie auch für Farben (im Grün) sensibel geworden waren, und machte damit die Entdeckung der Farbensensibilisierung.

Manche andere gelben und roten Farbstoffe wirken (ohne Zusammenhang mit ihrer Wirkung oder Nicht-Wirkung als Sensibilisatoren) mehr oder weniger dem Auftreten der Lichthöfe entgegen, z. B. das Ammoniumpikrat in der Eosinsilberemulsion usw.

Besonders bemerkenswert ist die Tatsache, daß sehr feinkörnige sensible Schichten weniger zu Lichthöfen neigen, als grobkörnige.

Im Jahre 1907 nahm E. Albert in München ein Patent auf ein Verfahren zur Herstellung von Dreifarbennegativen ohne Lichtfilter mittels seines Bromsilberkollodiums, wobei er die Emulsion für die betreffenden Farbenzonen sensibilisierte und die ultravioletten Strahlen durch Zusatz geeigneter Absorbtionsmittel abschnitt. (D. R. P. 199 535 vom 17. Juli 1907; Jahrbuch für Phot. 1909, S. 295.) Solche Emulsionen brachte E. Albert unter dem Namen „Eos-Chromo-Direkt", „Auto-Chromo-Direkt" und „Helio-Chromo-Direkt" um das Jahr 1908 in den Handel.

Über die Ultraviolettabsorption durch Äskulin in der Photographie schrieb Eder in Phot. Korresp. 1903, S. 426 (auch Eder-Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse 1904); es wird bei phot. Aufnahmen hinter Äskulinfiltern das Ultraviolett abgeschnitten und das äußere Violett gedämpft; ähnlich wirken amidonaphtolsulfosaure Salze nach Eder (s. Eder, Rezepte und Tabellen f. Photogr., 12. Aufl., 1927, S. 11). — Methylviolettfilter lassen dagegen das Ultraviolett, soweit es für praktische Photographie in Betracht kommt, durch (Eder).

## FÜNFUNDVIERZIGSTES KAPITEL.

# NEUERE PRAKTISCHE VORSCHRIFTEN ZUR HERSTELLUNG VON BROMSILBER- ODER BROMCHLORSILBER-KOLLODIUM.

Es wurden unzählige Vorschriften zur Darstellung von Kollodiumemulsionen veröffentlicht, deren Prinzipien schon oben mitgeteilt wurden. Man achtet gegenwärtig bei Kollodiumemulsionen weniger auf Erreichung einer großen Empfindlichkeit, weil durch die bis jetzt bekannten Mittel dies nur auf Kosten der Sicherheit und Reinheit zu erreichen ist. Keine einzige der bekannten Methoden mit Bromsilberkollodium vermag an Empfindlichkeit den Gelatineprozeß zu erreichen, aber erstere übertreffen letzteren an Auflösungsvermögen, Kraft und Klarheit in den Reproduktionsverfahren.

Als bewährte Prozesse zur Darstellung von Kollodiumemulsion, welche bei einiger Übung leicht gelingen, sollen hier die nachfolgenden beschrieben werden.

Gegenwärtig werden Kollodiumemulsionen stets mit überschüssigem löslichem Bromid oder Chlorid hergestellt, mit Wasser gefällt und dann gewaschen. Je nachdem beim Mischen eine saure Reaktion oder eine ammoniakalische Reaktion vorherrscht, teilt man die Kollodiumemulsionen danach ein. Völlig neutrale Emulsionen sind bei den nachstehenden praktischen Vorschriften weiter nicht berücksichtigt, sondern im vorstehenden allgemeinen Teil erwähnt worden.

Stets werden die Emulsionen nach beendigter Herstellung mit Wasser gewaschen und auf diese Weise von Säuren, Ammoniak, nebst den nebenbei vorhandenen Nitraten und löslichen Brom- oder Chlorsalzen gereinigt. Diese gewaschenen Emulsionen sind sehr

SLUB
Wir führen Wissen.

haltbar und auch im Handel erhältlich [1]). Sie werden in verschiedener Weise mit Farbstoffen sensibilisiert.

Die in sauren Lösungen hergestellten Emulsionen scheinen im allgemeinen für Autotypie (Rasternegative) besonders gut geeignet zu sein, während die ammoniakalische Methode kaum für Autotypie taugt, während sie um so besser für Halbtonnegative in der Reproduktionstechnik sich bewährt hat.

Je nach der Art des verwendeten Silberhaloides teilt man die Emulsionen praktisch ein in reine Bromsilber- und in Brom-Chlorsilberkollodiumemulsionen; bei letzterem überwiegt für den Negativprozeß stets die Menge des Bromsilbers. Die Bromchloremulsionen eignen sich im allgemeinen sehr gut zur Farbensensibilisierung, besonders mit Rotsensibilisatoren; sie entwickeln sich kräftig, hart und kontrastreich.

In folgendem beschreiben wir nachstehende Kollodiumemulsion:

1. Saure Bromsilberkollodiumemulsion von A. Jonas (1891).
2. Saure Bromchlorsilberkollodiumemulsion von J. M. Eder (1922).
3. Ammoniakalische Bromchlorsilberemulsion von A. Hübl (1904).
4. Eine ältere Warnerke Bromchloremulsion, variiert von A. Hübl (1894).

Von diesen verschiedenartigen Emulsionen zeigen sich die erste und zweite insbesondere für Autotypie zur Herstellung von Rasternegativen geeignet.

Nur wenige Reproduktionsanstalten erzeugen selbst die Kollodiumemulsion. Die meisten beziehen das fertige Handelsprodukt, dessen Fabrikationsweise jedoch streng geheimgehalten wird. Jedoch gelingt es nach den in diesem Buche angegebenen praktischen Verfahrensarten ebenso empfindliche und sich ganz analog verhaltende Kollodiumemulsionen herzustellen. Die beliebtesten im Handel erscheinenden Fabrikate stammten zuerst von E. Albert in München, wozu später die Fabrik von Sillib & Brückmann kam. Die Emulsionen kommen sowohl im ungefärbten, flüssigen, gebrauchsfertigen Zustande in den Handel, oder als trockenes Bromsilber-

---

1) Die chemische Zusammensetzung des Bromsilberkollodiums des Handels ist variabel. Die Kollodiumemulsion E. Alberts enthält (1925) Bromsilber und kein (oder nur Spuren) Chlorsilber. — Die Emulsion von Sillib u. Brückmann ist eine Bromchlor-Emulsion, mit reichlichem Gehalt an Chlorsilber; 100 ccm derselben enthalten ungefähr 3,95 g Bromsilber, 0,1 g Chlorsilber und 1,2 g Kollodiumwolle.

kollodium, oder halbtrocken mit Alkohol angefeuchtet als Pasta in den Handel; beide letztere lösen sich in Ätheralkohol zu einer Kollodiumemulsion auf. Auch dies wird im nachstehenden näher beschrieben werden.

## I. Saure Bromsilber-Kollodium-Emulsion für Autotypie, nach A. Jonas.

Im Jahre 1891 arbeitete A. Jonas[1]) im photochemischen Laboratorium des Verfassers in Wien und unter seiner Leitung folgende Methode der Emulsionsbereitung aus, welche in erster Linie zur Herstellung orthochromatischer Kollodiumemulsionen für Autotypie bestimmt ist, weil sie sehr feinkörnige und sahnige Schichten ergibt, jedoch auch für Halbtonnegative gut verwendbar ist. Das Prinzip bei der Herstellung beruht darauf, daß das Silbersalz in Form von Silbernitratammoniak zu einem mit Essigsäure angesäuerten Bromsalzkollodium zugesetzt wird, so daß Ammoniak beim Mischen neutralisiert wird und nicht mehr schädlich auf das Kollodium wirken kann. Die Emulsion enthält überschüssiges lösliches Bromid und ist sehr haltbar.

Die Ausführung (die ungefähr 2 Liter Emulsion liefert) gestaltet sich folgendermaßen:

Lösung I.

| | |
|---|---|
| Bromammonium . . . . . | 64 g, |
| destilliertes Wasser . . . . . | 80 ccm, |
| Alkohol, absolut . . . . . | 800 „ |
| dickes Kollodium (4 proz.) . . . . . | 1500 „ |
| Eisessig . . . . . | 64 g. |

Man löst zuerst unter Erwärmen das Bromammonium in der angegebenen Menge Wasser auf und fügt dann erst Alkohol, Kollodium und Eisessig hinzu.

Lösung II.

| | |
|---|---|
| Silbernitrat, kristallisiert . . . . | 80 g, |
| destilliertes Wasser . . . . . | 50 ccm. |

Unter Erwärmen lösen und dann vorsichtig in kleinen Portionen mit wässerigem konzentrierten Ammoniak (spez. Gewicht = 0,91) versetzen, bis der zuerst entstandene braune Niederschlag eben wieder gelöst ist, wozu man ca. 72 bis 75 ccm verbraucht; darauf

1) A. Jonas, Phot. Korresp. 1891, S. 318; Eder Jahrb. f. Phot. 1892, S. 35.

gibt man 800 ccm Alkohol, welcher auf 45 Grad C erwärmt wurde, hinzu.

Lösung II muß klar und farblos sein; tritt Bräunung ein, so ist der Alkohol nicht rein. Beide Lösungen können bei Tageslicht hergestellt werden.

Sobald man Lösung II hergestellt hat, begibt man sich in das Dunkelzimmer, welches mit orangefarbigem Lichte beleuchtet ist, und gießt Lösung II in dünnem Strahle in Lösung I ein, indem man Lösung I heftig und fortwährend schüttelt. Die Temperatur der Lösung II muß während des Mischens auf 40 bis 50 Grad erhalten werden, weil sonst Silbernitratammoniak auskristallisiert; es ist deshalb gut, sie zeitweise in ein auf diese Temperatur erhitztes Wasserbad zu stellen. Bei den oben angegebenen Mengen soll das Mischen ungefähr 10 bis 15 Minuten dauern. Ist das Mischen vollendet, bringe man einen Tropfen der Emulsion auf eine Glasplatte, spritze einen Tropfen destilliertes Wasser darauf und prüfe mit Lackmuspapier die Reaktion; dieselbe soll schwach sauer sein. Ist sie alkalisch, so war der Eisessig zu verdünnt; man versetze dann die Emulsion so lange tropfenweise mit Eisessig, bis sie eben sauer reagiert. Darauf schüttelt man noch $^1/_4$ Stunde heftig durch, läßt dann noch mindestens 1 Stunde stehen[1]) und gießt dann die Emulsion in 5 bis 6 Teile Wasser. Das ausgeschiedene Bromsilberkollodium sammelt man auf einem vollständig reinen, eng gewebten Leinentuch, bindet die Enden desselben zusammen und hängt den so erhaltenen Beutel (ohne ihn zu pressen) 1 bis 2 Stunden in ein Gefäß mit fließendem Wasser. Darauf preßt man das überschüssige Wasser mit schwachem Drucke ab, wäscht noch einige Male mit destilliertem Wasser, preßt wieder ab. Diese Manipulation ist dieselbe, wie bei anderen Emulsionen und soll durch nebenstehende Abbildungen erläutert werden.

Abb. 66 bis 68 zeigt das Sammeln der gefällten Kollodiumwolle auf einem mit 4 Spitzen versehenen Holzrähmchen (Tenakel), auf einem aufgebrachten Stück Leinwand und das Abpressen der überschüssigen Flüssigkeit.

Will man das abgepreßte Bromsilberkollodium trocknen, so breitet man es auf einer dicken Lage von reinem Filtrierpapier zum

---

1) Hierdurch wird die Emulsion homogener und gewinnt etwas an Empfindlichkeit (Reifen der Emulsion). Durch 24stündiges Reifen gewinnt die Emulsion noch etwas mehr an Empfindlichkeit (Eder).

Trocknen aus. Das Trocknen dauert 1 bis 2 Tage und ist vollendet, sobald die größeren Stücke auch im Innern vollständig trocken geworden sind, was man nach dem Durchbrechen derselben leicht erkennen kann. Das trockene Bromsilberkollodium hebt man am besten in schwarzen Pulvergläsern an einem völlig dunklen Orte auf. Zum Gebrauche löst man:

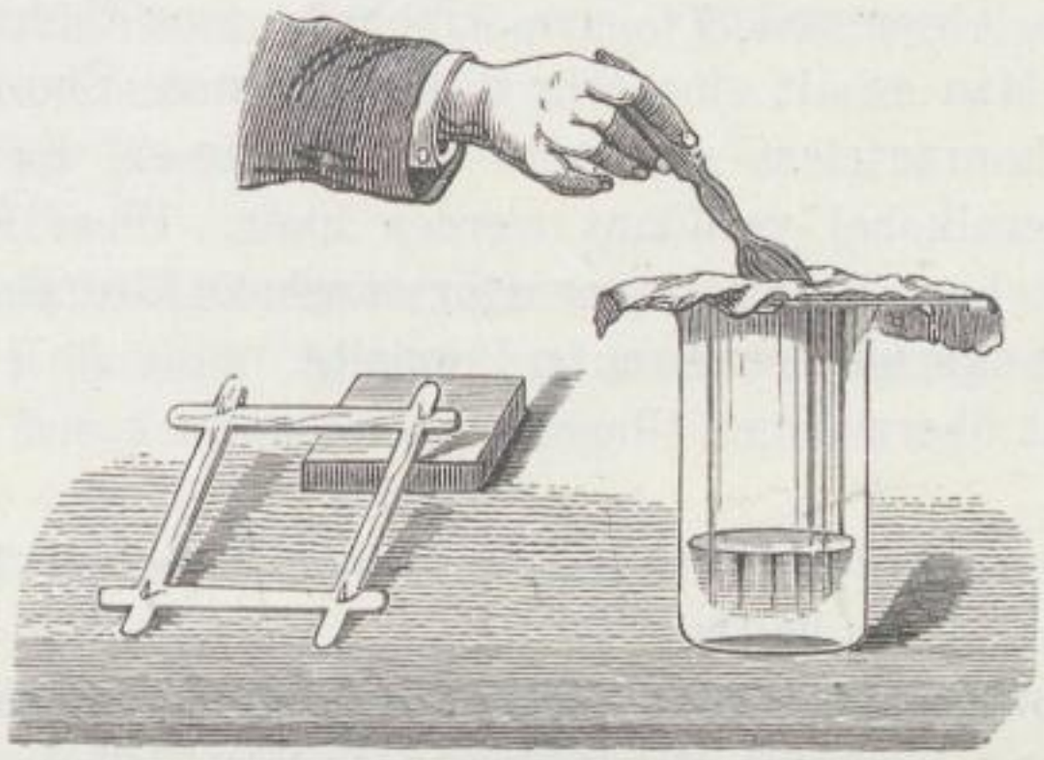

Abb. 66. Sammeln von Emulsion auf einem Tenakel.

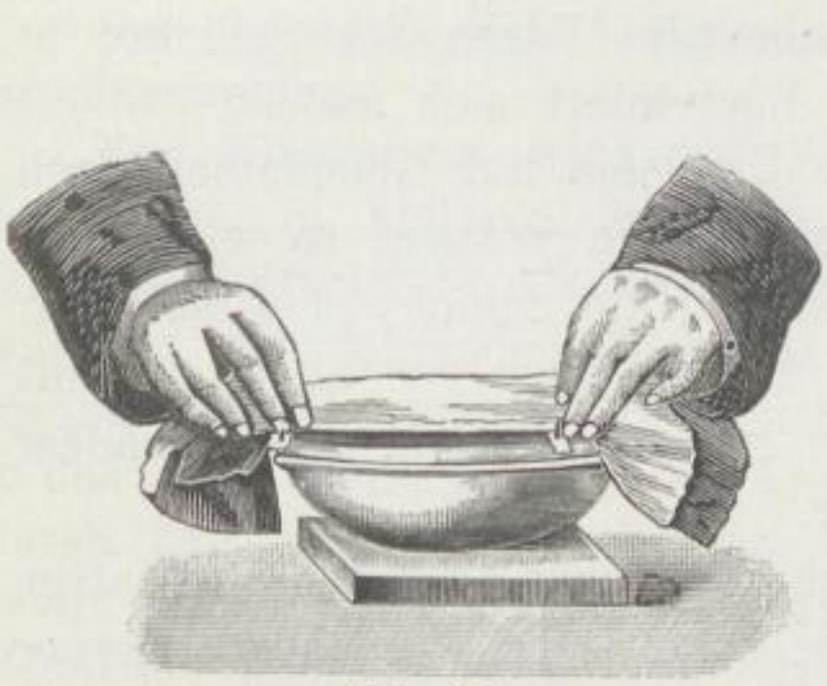

Abb. 67.

Abb. 68.

Abpressen von gefällten Emulsionen.

Gefälltes trockenes Bromsilberkollodium . . . . . 6 g,
Alkohol . . . . . 40 ccm,
Äther . . . . . 60 ccm.

Die getrocknete Bromsilberemulsion hält sich aber weniger gut als gelöste Emulsion; mitunter verursacht das Trocknen des Bromsilberkollodiums Schleier, weshalb man besser tut, die noch alkoholfeuchte, abgepreßte Emulsion als „Pasta“ zu verwenden (s. S. 272).

Es ist deshalb empfehlenswerter und überdies schneller ausführbar, wenn man das gefällte und gewaschene Bromsilber-Kollodium gar nicht trocknet, sondern das anhängende Wasser durch mehrmaliges Übergießen mit starkem Alkohol verdrängt und das alkoholfeuchte Produkt ganz schwach zwischen Leinwand drückt und dann sofort in 2 Liter Ätheralkohol (d. i. ein Gemisch von 1200 ccm Äther und 800 ccm Alkohol) unter tüchtigem Schütteln auflöst. Man erhält eine sehr dichte, sahnige Emulsion, welche meistens zu konzentriert sein wird und in diesem Falle noch mit $^1/_4$ Liter Ätheralkohol verdünnt werden kann. Diese Emulsion erfährt beim Stehen (Zimmertemperatur) nach 24 Stunden eine Empfindlichkeitssteigerung etwa aufs Doppelte.

Die damit überzogenen Glasplatten sollen opak und wenig transparent sein.

Das Bromsilberkollodium ist (an kühlen Orten im Finstern aufbewahrt) sehr lange haltbar.

Die Empfindlichkeit der Jonas-Emulsion ist unmittelbar nach der Herstellung geringer als die einer nassen Kollodiumplatte, gewinnt aber nach 24stündigem Stehen ungefähr das Doppelte ihrer ursprünglichen Empfindlichkeit, wobei die Farbe der Schichte in der Durchsicht von Rotviolett ins Blauviolett sich ändert.

Bringt man die ungewaschene Emulsion auf Glasplatten nach dem Erstarren in ein Bad von destilliertem Wasser, so wird nach gründlichem Wässern vor dem Belichten die Schicht empfindlicher.

Für die Reproduktionstechnik kommt aber vor allem die mit Farbstoffen sensibilisierte Emulsion in Betracht und zwar zunächst die Sensibilisierung mit Eosinsilber.

Die Kollodiumemulsionen (auch die Jonas-Emulsion) gestatten bei richtiger Sensibilisierung orthochromatische Aufnahmen, ferner Schwarzweißaufnahmen, sowohl für Halbtonnegative und insbesondere für Rasternegative, bei welchen das Dijodfluoreszeinnatrium (s. S. 247) der hervorragendste und kräftigste Grün- und Gelbgrünsensibilisator ist, der durch besondere Kraft der Linien und Schärfe der Punkte hervorragt.

## II. Saure Bromchlor-Kollodium-Emulsion (für Autotypie usw.) nach Eder.

Die Methode der Mischung der Kollodiumemulsion mit ammoniakalischer Silberlösung bei Gegenwart von ein wenig überschüssiger Essigsäure bewährt sich nicht nur für reine Bromsilberemul-

sionen, sondern auch für Bromchloremulsionen. Da eine solche Emulsion nicht nur etwas kontrastreicher arbeitet, als eine reine Bromsilberemulsion, und in der Autotypie schön scharfe Punkte liefert, sondern auch sich recht gut mit den meisten Farbensensibilisatoren farbenempfindlich machen läßt, so arbeitete der Verfasser folgendes Verfahren der Emulsionsbereitung aus:

Es werden gelöst:

A) Reines trock. Bromzink[1]) 25,3 g (oder Bromammonium 29 g)
reines trockenes Chlorzink . . . . . 4 g
destilliertes Wasser . . . . . 50 ccm
Alkohol (96 %) . . . . . 400 ccm.

Nach erfolgter Lösung werden zugesetzt:

B) 4%iges Kollodium (gelöst in gleichen Teilen Alkohol und Äther) . . . . . 600 ccm,
Eisessig . . . . . 40 g.

C) Silbernitrat . . . . . 50 g,
Wasser . . . . . 30 ccm,
Ammoniak genügend zur Wiederauflösung des anfangs entstandenen Niederschlages (ungefähr 45 ccm),
Alkohol (96 %) . . . . . 500 ccm.

Das Bromzink liefert härtere, kontrastreichere Emulsionen als Bromammonium.

Das Silbernitrat wird mit Wasser in der Wärme gelöst, das Ammoniak in hinlänglicher Menge zugesetzt und dann der auf 50 Grad C erwärmte Alkohol beigemischt und auf dieser Temperatur während der folgenden Mischungsoperation gehalten. Die Silberlösung wird in kleinen Portionen und unter heftigem Schütteln in das Bromchlorsalzkollodium (A + B) gegossen, was ungefähr 15 Minuten Zeit in Anspruch nimmt. Nach beendigtem Mischen überzeugt man sich, daß die Essigsäure ein wenig vorwaltet und die Reaktion schwach sauer ist. (Lackmuspapier mit einem Tropfen Wasser und einem Tropfen Emulsion betupft.)

1) Vermehrt man die Menge des Bromzinks in obiger Vorschrift auf 30 g und vermindert dementsprechend die Menge des Chlorzinks auf 3,5 g, so erhält man auch sehr gute Emulsionen, die von manchem Reproduktionsphotographen bevorzugt werden. — Mitunter ist das Bromzink feucht oder enthält ein wenig basisches Zinksalz, das beim Auflösen in Alkohol als weißer flockiger Niederschlag ungelöst bleibt, was wenig schadet. Verwendet man Mischungen von Bromzink mit Bromammonium, so bilden sich leicht lösliche Doppelsalze. — In Fällen von Zweifeln betreffs Trockenheit des Bromzinks und dessen Reinheit muß man den Bromgehalt der alkoholischen Lösung bestimmen. Die Zinkpräparate der Chemischen Fabrik von E. Merck in Darmstadt sind verläßlich.

Diese Bromchlorsilber-Emulsion kann in anderer Form gemischt werden. Auflösen des Bromzinks im Kollodium mit dem vollen Essigsäuregehalt (ohne Chlorzink); Zusatz der Silbernitratammoniak-Lösung; es herrscht in diesem Mischungsstadium ein Überschuß von Silbernitrat und Essigsäure vor; mit diesem kann man (etwa 1 Tag lang) reifen lassen und dann erst das vorgeschriebene Quantum Chlorzink zusetzen.

Man läßt dann einige Stunden oder über Nacht stehen und gießt die Emulsion unter andauerndem Umrühren in die 6fache Menge Wasser, sammelt die gefällte Emulsion auf einem Leinenfilter, bringt sie wieder in Wasser, wäscht mit ungefähr 6maliger Wiederholung gut aus, schließlich mit destilliertem Wasser.

Die gewaschene und gefällte Emulsion (welche nicht nach Essigsäure riechen darf) wird durch gelindes Pressen in einem Leinentuch von überschüssigem Wasser befreit, durch mehrmaliges Übergießen mit Alkohol und Abpressen gut entwässert und noch alkoholfeucht in einem Gemische von 400 ccm Alkohol (96 %) und 475 ccm reinem Äther vom spez. Gew. 0,720 (nach der deutschen oder österreichischen Pharmakopöe) gelöst, was ungefähr 1 Liter Bromsilberkollodium ergeben soll. Soll die Emulsion sehr kräftig und mit besonderer Deckkraft der Negative arbeiten, so löst man die gefällte Emulsion nur zum Gesamtvolumen von 900 ccm auf; im entgegengesetzten Falle wird sie mehr verdünnt, eventuell mit Zusatz von Rohkollodium.

Diese Emulsion wird durch einen Baumwollbauschen oder mittels eines Filtrierapparates mit Rehleder, das mit Ätheralkohol befeuchtet wurde, filtriert. (Solche Filtrierapparate sind auch in der Fabrikation der Gelatineemulsion gangbar.)

Der Gehalt dieser Emulsion an Silberhaloid entspricht ungefähr dem Verhältnis von neun Teilen Bromsilber auf ein Teil Chlorsilber. Das lösliche Chlorid waltet bei der Herstellung vor.

Nimmt man das Mischen der Emulsion nicht mit der vollen Menge von Rohkollodium vor, sondern hält einen Teil desselben zurück und fügt den Rest erst nach beendigter Emulsionierung zu, so wird die Emulsion etwas empfindlicher.

Durch Zusatz einer kleinen Menge einer alkoholischen Lösung von Äthylendiamin zur fertigen gewaschenen Emulsion, beobachtete der Verfasser eine bemerkenswerte Steigerung der Lichtempfindlichkeit und Kraft, unbeschadet der Farbensensibilisierung.

Die Herstellung einer grünempfindlichen Emulsion für Dreifarbenautotypien, sowie für Schwarzdruckaufnahmen ist durch Zusatz von Eosin- oder Dijodfluoreszeinsilber gut möglich; man kann

hinter einem Grünfilter das Negativ für die Rotdruckplatte herstellen, hinter einem Blauviolettfilter das Negativ für die Gelbdruckplatte. Für die Schwarzdruckaufnahme kann man mit den angegebenen Arten von Eosin- oder Dijodfluoreszeinsilberlösungen ohne jedes Lichtfilter oder mit einem schwachen Gelbfilter arbeiten. Für die Aufnahmen hinter einem Orangefilter für die Blaudruckplatte eignet sich Pinazyanol, das so sehr rotempfindlich und relativ wenig blauempfindlich ist, daß in günstigen Fällen ohne Orangerotfilter gearbeitet werden kann; übrigens verlängert das Orangefilter die Belichtungszeit nicht wesentlich.

Die mit Pinazyanol, Pinaverdol, Pinachrom, Pinachromblau gefärbten Kollodiumemulsionen sind an kühlen Örten monatelang haltbar. Man muß sie aber vor dem Gebrauche kräftig und andauernd schütteln und evtl. durch einen kleinen Baumwollbausch filtrieren. Man beachte genau, daß die mit diesen Farbstoffen versetzten Bromsilberkollodiumplatten an und für sich nicht sehr farbenempfindlich sind, sondern erst die volle Farbenempfindlichkeit bekommen, wenn man sie vor der Belichtung unter dem Wasserhahn gut wäscht. Die Eosinsilberemulsionen werden vor dem Belichten nicht gewaschen, sondern erst unmittelbar vor der Entwicklung.

### III. Ammoniakalische Bromchlorsilber-Kollodium-Emulsion von A. Hübl.

Für Halbtonbilder (nicht für Rasternegative) leistet die ammoniakalische Emulsion (mit Silbernitratammoniak) sehr gute Dienste; sie wurde besonders von A. Hübl, anfangs der neunziger Jahre am ehemals k. u. k. Militärgeographischen Institut in Wien ausgearbeitet, wo auch viele Gemäldereproduktionen gemacht wurden (zumeist auf der Drehscheibe in direktem Sonnenlichte). Anfangs schloß sich A. Hübl dem Verfahren von Wolfram an (D. R. P. vom 17. Februar 1880, siehe S. 223), welcher eine reine Bromsilberkollodiumemulsion mit Silbernitratammoniak und überschüssigem Bromammonium herstellte, dessen Priorität allerdings vergessen wurde; so hatten auch Mallmann und Scolik denselben Weg eingeschlagen und stellten 1888 reine Bromsilberkollodien mit überschüssigem Bromammonium mit Silbernitratammoniak her (Jahrb. f. Phot. 1889, S. 407). Später beschrieb A. Hübl ein analoges Verfahren in seinem Buche: „Die Kollodiumemulsion“ 1894 bei W. Knapp in Halle a. d. Saale.

In der Folge ging Hübl zum Bromchlorsilber mit bestem Erfolge über und beschrieb dieses Verfahren in der „Zeitschrift. f. Reprod. Technik“ 1904, S. 4. Er ließ das lösliche Chlorid verherrschen (vergl. die Geschichte dieser Methode S. 220 u. 224). Wir geben diese Emulsionsvorschrift im nachstehenden wieder.

Die Versuche über Herstellung reiner Bromsilberemulsionen zeigten, wie A. Hübl schreibt, daß man bei Gegenwart von Ammoniak sehr leicht eine stets feinkörnige, sahnige Emulsion erhält, und daß dabei die Beschaffenheit des Kollodiums, die Verdünnung usw., beinahe ohne Einfluß sind. Emulsioniert man dagegen bei Gegenwart von Säuren (Mineralsäuren. E.), so ist die Bildung von flockigem Bromsilber unausbleiblich, wenn man nicht mit viel Alkoholäther arbeitet, sehr langsam und vorsichtig mischt und den ganzen Arbeitsmodus der Beschaffenheit des Kollodiums anpaßt.

Dabei neigt die ammoniakalisch bereitete Emulsion weniger zur Schleierbildung als die bei Gegenwart von Säure und selbst bei Zusatz von Königswasser hergestellten Präparate. Ammoniak gehört überhaupt nicht zu jenen Substanzen, die in der Kollodiumemulsion Entwicklungsschleier hervorbringen; eher wirkt es klarhaltend, und man kann — wie auch Lüppo-Cramer[1]) fand — einer gewaschenen Emulsion ziemliche Mengen Ammoniak zusetzen, ohne die Klarheit der Negative im geringsten zu schädigen.

Es ist allgemein bekannt, daß Ammoniak eine rasche Veränderung des Bromsilbers bewirkt, die man als „Reifen“ desselben bezeichnet. Die anfänglich in der Durchsicht rote, feinkörnige Emulsion wird erst grau, später violett und blau, indem das feinverteilte Bromsilber in ein derbes, deutlich kristallinisches Korn übergeht. Mit diesem Vorgang muß aber keineswegs eine Zunahme der Lichtempfindlichkeit verbunden sein; er wirkt vielmehr meist nur schädlich, da er Tendenz zur Schleierbildung hervorruft und das grobe Korn oft die Brauchbarkeit des Negativs beschränkt. Die längere Einwirkung des Ammoniaks auf das Bromsilber ist daher keineswegs erwünscht, und man trachtet daher, durch nachträglichen Zusatz von Säure oder baldiges Ausfällen mit Wasser das Grauwerden der Emulsion zu verhindern. Der Reifungsprozeß findet aber — wenigstens bei Kollodiumemulsionen — nur statt, wenn neben dem Ammoniak auch ein gelöstes Bromid in der Emulsion vorhanden ist. Fehlt dieses, versetzt man also z. B. eine gewaschene Emulsion mit Ammoniak, so findet keine Veränderung des Bromsilbers statt, die Emulsion behält in der Durchsicht lange Zeit ihre rote Farbe, nur das Kollodium wird dünnflüssig und schließlich ganz zerstört.

Da auch bei Gegenwart von gelösten Chlorsalzen das Bromsilber unverändert bleibt, so wurde durch die Herstellung einer Chlorbromemulsion mit Silbernitratammoniak eine ziemlich lichtempfindliche Emulsion erzielt, die sich durch Farbstoffe gut sensibilisieren läßt.

Die Emulsion enthält nach ihrer Bildung in Ammoniak gelöstes Chlorsilber und es muß eigentlich befremden, daß man auf diesem Wege zu einem so günstigen Resultat gelangt. Sie ist wegen des Chloridüberschusses vollkommen haltbar und besitzt keine Neigung, bei der Entwicklung zu schleiern.

---

1) „Photogr. Korresp.“ 1903.

Der Zusatz eines löslichen Silbersalzes oder Baden der Platte in Silbernitratlösung hat bei dieser Emulsion keine Erhöhung der Lichtempfindlichkeit zur Folge, was als charakteristisches Merkmal einer Silberüberschußemulsion zu betrachten ist. Fügt man der Emulsion eine Säure, z. B. Essigsäure, zu, so müßte, wenn das in Ammoniak gelöste Chlorsilber die relativ hohe Lichtempfindlichkeit bedingen würde, diese herabgesetzt werden. Das ist aber durchaus nicht der Fall. Es scheint daher, daß die Emulsion nicht etwa durch gelöstes Chlorsilber sensibilisiert ist, sondern daß der, unter den gewählten Bedingungen entstehenden Bromsilbermodifikation an und für sich eine höhere Empfindlichkeit zukommt.

**Herstellung von Hübls ammoniakalischer Chlorbromsilberemulsion.**

In eine Flasche von 1,5 Liter Inhalt bringt man 700 ccm vierprozentiges Zelloïdinkollodium [1]) und bereitet dann nachstehende Silber- und Bromidlösung.

a) Die Silberlösung. 50 g geschmolzenes Silbernitrat werden in einem Glaskolben mit 50 ccm Ammoniak (0,91 Dichte) übergossen und durch Schwenken des Kolbens die gleichmäßige Lösung unterstützt. Sollte die Flüssigkeit sich nicht vollkommen klären, so wird noch etwas Ammoniak zugefügt. Dann setzt man 100 ccm 95prozentigen Alkohol zu und läßt erkalten, wobei die sich etwa ausscheidenden Kristalle durch Zusatz von etwas Wasser (3 bis 10 ccm) wieder in Lösung gebracht werden. Die Flüssigkeit muß vollkommen klar sein, und es ist ein Filtrieren derselben weder notwendig, noch empfehlenswert.

b) Die Bromidlösung. 27 g trockenes Bromammonium (genau gewogen) werden in einem Glaskolben mit 40 ccm Wasser übergossen und über einer Gas- oder Spirituslampe bis zur Lösung erwärmt. Dann setzt man 100 ccm Alkohol und 15 ccm alkoholische Chlorlithiumlösung [2]) 1:10 zu und stellt den Kolben in heißes Wasser, um das Ausfallen der Salze zu verhindern.

Die erkaltete Silberlösung wird in der Dunkelkammer zunächst in das Kollodium eingegossen — wobei keinerlei Vorsicht geboten ist — und dann tüchtig geschüttelt. Ein Teil des Silbersalzes fällt zwar in Form kleiner Kristalle aus, was aber keineswegs schadet. Dann gießt man die heiße Bromidlösung in etwa 15 Portionen in das gesilberte Kollodium und schüttelt die Flasche nach jedes-

---

1) Es ist zweckmäßig, zur Lösung der Zelloïdintafeln zwei Drittel Alkohol und ein Drittel Äther zu benutzen, weil alkoholreiche Emulsionen durch Wasser in fein verteilter Form gefällt werden.

2) Man löst 10 g trockenes Chlorlithium in 10 ccm Wasser, verdünnt dann mit 90 ccm Alkohol und filtriert.

maligem Zusatz, um die Bildung von groben Bromsilberpartikeln zu verhindern. Nachdem die ganze Lösung eingetragen ist, wozu 10 bis 15 Minuten erforderlich sind, wird der im Kolben noch vorhandene Rest der Bromierung mit einigen Tropfen Wasser und etwas Alkohol gelöst und gleichfalls in die Emulsion eingetragen. Man schüttelt etwa drei Minuten kräftig durch und läßt dann die Emulsion zwei bis vier Stunden stehen. Dadurch wird zwar die Lichtempfindlichkeit nicht gesteigert, aber die Emulsion wird dünnflüssig und läßt sich leichter verarbeiten. Ein zu langes Stehen ist jedoch zu vermeiden, weil dann das Kollodium allzu mürbe Schichten liefert, die sich beim Lackieren des Negativs auflösen würden.

Um sich von der Beschaffenheit der Emulsion zu überzeugen, gießt man eine kleine Probe auf eine Glasplatte, tropft etwas Alkoholäther auf, verreibt mit dem Finger und betrachtet die Schicht in der Durchsicht. Sie muß orangerot, keineswegs aber grau erscheinen, was ein Zeichen von grobkörnigem Bromsilber wäre. Zeigt die Emulsion eine braune oder bräunlichgraue Farbe, so wurde die Bromidlösung in zu großen Portionen eingetragen oder es wurde mit dem Wasserzusatz nicht genügend sparsam umgegangen.

Sollte die Emulsion grau oder blaugrau erscheinen, so würde das auf einen groben Fehler in der Zusammensetzung — etwa auf einen Irrtum beim Abwägen der Präparate — deuten. Wären z. B. statt 27 g Bromammonium 29 g abgewogen worden, so könnte sich nur Bromsilber und gar kein Chlorsilber bilden, und bei der großen Menge von Ammoniak würde sehr bald eine blaugraue, grobe Emulsion entstehen.

Es empfiehlt sich auch, die Emulsion auf das Vorhandensein des unbedingt nötigen Chloridüberschusses zu prüfen. Zu diesem Zwecke bringt man etwa 4 bis 5 ccm Emulsion in eine Eprouvette und setzt 10 Tropfen Salpetersäure und 10 ccm Wasser zu. Man schüttelt, filtriert in eine zweite Eprouvette und fügt der klaren Flüssigkeit einige Tropfen Silbernitrat zu. Es muß eine starke weiße Trübung entstehen. Würde die Flüssigkeit klar bleiben, so wäre das ein Zeichen, daß die Emulsion einen Überschuß an Silber enthält, was aber nur bei sehr ungenauem Abwägen der Präparate oder bei einem Verlust an Bromidlösung beim Eingießen in das Kollodium vorkommen könnte.

SLUB
Wir führen Wissen.

Wenn diese Proben zur Zufriedenheit ausgefallen sind, wird die Emulsion — nach der oben angegebenen Zeit — durch Eintragen von Wasser gefällt.

Man setzt der Emulsion sukzessive 300 ccm destilliertes Wasser, anfänglich in sehr kleinen Quantitäten, zu, schüttelt nach jedem Zusatz und gießt dann die Flüssigkeit in ein Gefäß, das etwa 3 Liter gewöhnliches Wasser enthält. Nach gehörigem Durchmischen oder Schütteln läßt man absetzen, gießt die Flüssigkeit ab, erneuert das Wasser und wiederholt diesen Vorgang fünf- bis sechsmal, worauf man die gefällte Emulsion auf einem Leinenfilter sammelt. Schließlich faltet man die Enden des Filters übereinander, dreht sie zusammen, preßt durch kräftiges Auswinden das Wasser möglichst ab und befreit die Emulsion durch mehrmaliges Befeuchten mit Alkohol und Abpressen gänzlich vom Wasser.

Die so gefällte, ein feines, sandiges Pulver bildende Emulsion läßt man nicht trocknen, sondern entfernt das anhaftende Wasser durch Übergießen mit Alkohol, löst sei noch alkoholfeucht in 350 bis 450 ccm Alkohol und 400 bis 550 ccm Äther und preßt dann die Emulsion mit Hilfe des bekannten Filtrierapparates durch Rehleder, das man vorher mit Alkoholäther ausgewaschen hat. Die zur Lösung benutzte Alkoholäthermenge ist von wesentlichem Einflusse auf die Eigentümlichkeiten der Emulsion, denn mit ihrer Konzentration und ihrem Silbergehalt wächst die Kraft und Brillanz der Negative. Die Herstellungsweise dieser Emulsion bietet eben den Vorteil, daß man an Silber und Kollodium reiche und doch dünnflüssige Emulsionen zu erhalten vermag.

Die frisch gelöste Emulsion arbeitet anfänglich zuweilen etwas schleierig, gibt jedoch nach einigen Tagen vollkommen klare Negative. Sie ist etwa zweimal so lichtempfindlich, wie die nasse Jodsilberplatte mit physikalischer Entwicklung und zeigt einen von dieser verschiedenen Charakter. Während die nasse Jodsilberplatte mit ihrer kurzen Skala etwa dem Charakter des Aristo-Papiers vergleichbar ist, entspricht die Gradation der Emulsionsplatte dem Platinpapier. Die Platinkopie zeichnet sich durch verstärkte Kontraste in den Lichtern aus, den Schatten fehlen aber die Details und ebenso zeigt die Emulsionsplatte — wenn man die bei Negativen übliche Bedeutung von Licht und Schatten beibehält — reiche Zeichnung in den Schatten, aber ungenügend modulierte Lichter. In gewissen Fällen, z. B. bei der Reproduktion von dunklen Ölgemälden, ist diese weiche Gradation sehr erwünscht, bei sehr hellen Originalen ohne tiefe Schwärzen ist es aber nicht leicht,

gedeckte Lichter neben klaren Schatten zu erzielen. Am wenigsten ist eine solche Emulsion für autotypische Aufnahmen verwendbar, denn hier fordert man, um „spitze Punkte“ zu erzielen, eine hart arbeitende Platte.

Wir besitzen aber (nach Hübl) ein sehr einfaches Mittel, um allerdings auf Kosten der Empfindlichkeit, die Brillanz der Platte zu vermehren und bis zur Härte zu steigern. Es ist dies ein Zusatz von chromsauren Salzen, der hier ganz ähnlich wie in der Präparation des Platin- odder Zelloïdinpapieres wirkt.

Man benutzt zu diesem Zwecke eine frisch bereitete Mischung von 5 ccm wässeriger Ammoniumbichromatlösung 1:100 und 15 ccm Alkohol und setzt der Emulsion pro Liter 0,5 bis 3 ccm derselben zu.

Man muß jedoch mit diesem Zusatz — der seine volle Wirkung erst nach ein bis zwei Tagen entfaltet — sehr vorsichtig umgehen, denn 1,5 ccm drücken die Empfindlichkeit auf ein Drittel und 3 ccm auf ein Sechstel herab. Solche mit Chromat versetzte Emulsionen arbeiten sehr kräftig und glasklar.

Von ähnlicher, sehr günstiger Wirkung ist auch ein Zusatz von Eosin. Er hält klar und verstärkt die Brillanz der Negative, ohne aber die Empfindlichkeit der Emulsion herabzusetzen.

### Verhalten der Bromchlor-Emulsion gegen Farbstoffe.

Die nachfolgenden Angaben gelten sowohl für die Edersche (S. 273), als auch für die Hüblsche (S. 277) Emulsion und überhaupt für alle Bromchlorsilber-Kollodien.

Eosin ist bei reinen Bromsilberemulsionen wirkungslos, dagegen bei Bromchloremulsionen ziemlich wirksam, wenn man die gefärbte Kollodiumplatte vor der Belichtung mit Wasser gut wäscht. Das Eosin wirkt schleierwidrig und erhöht die Brillance der Negative; Eosinkollodium ist nahezu unbegrenzt haltbar.

Baden der Eosinbromsilberkollodiumplatten in Silbernitratlösung (1:1000) erhöht die Gelb-Grünempfindlichkeit auf das Doppelte. Solche Platten werden mit anhängendem Silberbade belichtet und erst vor dem Entwickeln gut gewaschen.

Dasselbe gilt von dem Eosin-, Silber-, Glyzerin-Pikrinsensibilisator, der der Emulsion vor dem Belichten zugesetzt wird im Sinne des Albertschen Verfahrens, was gelegentlich der Jonas-Emulsion auf S. 283 beschrieben wurde. Solche Emulsion gibt Gemäldehalbtonreproduktionen ohne Lichtfilter gut orthochromatisch wieder.

Bei Gegenwart von viel Rot in den Gemälden oder vorherrschen-

dem Rotbraun genügt die Eosinemulsion nicht, weil ihr die Rotempfindlichkeit mangelt. Dagegen eignet sich in solchen Fällen sehr gut die Hübl sche Emulsion mit Pinachromzusatz, oder anderen derartigen Isozyaninen. (Vgl. Hübls Photometrische Messungen auf S. 288.)

Die Empfindlichkeit der Hüblschen Bromchloremulsion ist annähernd dieselbe wie die der Albertemulsion des Handels. Beide eignen sich sehr gut zu Versuchen mit Farbensensibilisatoren, wie Hübl, E. Valenta, E. Stenger u. a. zeigten.

## A. Hübls Vereinfachung von Warnerkes Emulsion.

Bromchlor-Emulsion. Während Warnerke seine Emulsion mit Silbernitratüberschuß herstellt und nach dem Zusatze von Königswasser entweder freies Silbernitrat oder überschüssiges Königswasser in der Emulsion vorfindet, legt Hübl mit Recht Wert darauf, ein konstantes Produkt mit stets überschüssigem löslichen Chlorid zu erhalten, weil solche Emulsionen wohl weniger empfindlich, aber viel haltbarer als die mit Silbernitratüberschuß hergestellten sind und sich sehr gut für orthochromatische Emulsionen, besonders für rotempfindliche orthochromatische Schichten eignen. Sie ist für Autotypie brauchbar.

Hübl benutzt eine Lösung von trockenem Bromzink in Alkohol, deren Gehalt an Brom bei einer größeren Menge der Vorratslösung ein für allemal festgestellt wird.

Man löst das Bromzink in der vierfachen Menge absolutem Alkohol und filtriert, im Falle die Lösung nicht klar sein sollte.

Zur Bestimmung des wirklichen Gehaltes an Bromzink (das an der Luft leicht feucht wird) mißt man 5 ccm der Lösung mittels einer Pipette ab, verdünnt in einem weithalsigen Kolben mit 200 ccm destilliertem Wasser und fügt einige Tropfen Kaliummonochromatlösung (gelbes chromsaures Kalium) zu. Andererseits bereitet man sich eine Lösung von genau 5 g Silbernitrat in 100 ccm Wasser und füllt diese in eine Quetschhahn-Bürette ein.

Man läßt nun in die verdünnte Bromzinklösung so viel Silberlösung einfließen, bis die, an der Einflußstelle sich bildende, von chromsaurem Silber herrührende rote Farbe der Flüssigkeit beim Umschwenken des Kolbens nicht mehr verschwindet, die ganze Flüssigkeit also schwach rot gefärbt erscheint.

Man liest den Stand der Bürette ab und rechnet aus der Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter Silberlösung den Wirkungswert der Bromzinklösung. Hätte man beispielsweise 44 ccm Silberlösung verbraucht, so sind zur Zersetzung von 5 ccm Bromzinklösung 2,2 g Silbernitrat erforderlich gewesen; um also 1 g Silbernitrat bei der Emulsionierung in Bromsilber zu verwandeln, benötigt man $\frac{5}{2{,}2} = 2{,}27$ ccm der Bromzinklösung.

In gleicher Weise bereitet man die Chlorierungslösung, indem man Chlorzink in Alkohol 1 : 4 löst und den Wirkungswert bestimmt.

Zur Bereitung der Emulsion löst man 50 g Silbernitrat in 50 ccm Wasser heiß auf, fügt 100 ccm Alkohol und 10 Tropfen Salpetersäure zu und gießt diese Lösung in 500 ccm 4prozentiges Kollodium, das sich in einer Flasche von ca. 1½ Liter be-

findet. Die Mischung kann bei Tageslicht vorgenommen werden. Man schüttelt so lange, bis die anfangs ausgefallene Wolle sich wieder gelöst hat, begibt sich dann in die Dunkelkammer und setzt die schon früher abgemessene Bromzinklösung in kleinen Quantitäten unter fortwährendem Schütteln zu.

Da nach der Emulsionierung ein Rest von unverändertem Silbernitrat (ca. 15 Proz.) vorhanden sein muß, so verwendet man nur so viel Bromzinklösung als zur Umsetzung von ca. 42 g Silbernitrat erforderlich ist. Von der oben angegebenen Bromzinklösung würde man also $42 \times 2{,}27 = 95{,}3$ oder rund 95 ccm brauchen. Nach dem Eintragen des Bromids setzt man der Emulsion 3 ccm Königswasser (hergestellt durch Erwärmen von gleichen Teilen Salzsäure und Salpetersäure) zu.

Bei diesem Emulsionierungsvorgang bildet sich meist flockiges Bromsilber, das sich aber nach kurzem Stehen der Flüssigkeit beim Umschütteln vollkommen verteilt. Man prüft schließlich auf das Vorhandensein des gewünschten Silberüberschusses und läßt solange stehen, bis die Emulsion in der Durchsicht eine grauviolette Farbe zeigt. Nach dieser Zeit (24—36 Stunden) wird der Silbernitratrest in Chlorsilber umgewandelt. Zu diesem Behufe mißt man die 8 g Silbernitrat entsprechende Menge Chlorzinklösung ab, verdünnt sie mit dem gleichen Volumen 4proz. Kollodium und trägt diese Mischung in die Emulsion ein.

Man überzeugt sich durch die Chromatprobe von dem Vorwalten des Chlorids, fällt in der bekannten Weise mit Wasser aus, wäscht, behandelt mit Alkohol und löst die noch alkoholfeuchte Emulsion in einem Liter Alkoholäther.

## V. Orthochromatische Bromsilber-Kollodien mit Eosinsilber.

Die technisch wichtigste Verwendung findet eine Bromsilberkollodiumemulsion, welche mit Eosinsilber sensibilisiert ist. Dabei findet nicht nur eine gewaltige Erhöhung der Empfindlichkeit im weißen Licht statt, sondern auch eine bedeutende Sensibilisierung für Gelb und Grün (mit Ausschluß von Blaugrün). Es kommt hier nicht nur das eigentliche Eosin in Betracht (Tetrabromfluoreszeinnatrium), sondern auch das Tetrajod- und Dijodfluoreszeinnatrium, welche man wohl meistens als „Erythrosine“ bezeichnet, die jedoch ganz allgemein unter die Eosinfarbstoffe eingereiht werden können. Von den genannten Farbstoffen liegt das Sensibilisierungsband des Eosins hauptsächlich im Grün, während das Dijod- und noch mehr das Tetrajod-Fluoreszin weiter gegen Gelb vorrücken. Diese Farbstoffe und ihre Silberverbindungen wirken aber auch sehr verschieden auf die Gradation der Emulsion, sowie auf ihre Gesamtempfindlichkeit ein. (Über die Wirkung der Zyanin-, Isozyaninfarbstoffe usw. siehe später.)

Die zum Sensibilisieren von Kollodiumemulsion dienende Eosinsilberlösung wurde zuerst von Dr. E. Albert 1888, später von

anderen Firmen in den Handel gebracht[1]). Man kann sich selbst eine solche oder ähnliche Eosinsilberlösung herstellen, nach der von A. Jonas (1891) angegebenen Methode; auch A. Hübl gab später in seinem Buche „Kollodiumemulsion“ (1894) eine ähnliche Vorschrift, die wir daneben stellen.

| A. Jonas: | | A. Hübl: | |
|---|---|---|---|
| I. Eosinlösung: | | I. Eosinlösung: | |
| Eosin (kristallisiert) . . . | 4 g | Eosin . . . . . | 4 g |
| Destill. Wasser . . . . . | 50 ccm | | |
| Alkohol (96%). . . . . | 450 ccm | Alkohol absol. . . . . | 500 ccm |
| II. Silberlösung: | | II. Silberlösung: | |
| Kristall. Silbernitrat . . . | 3,4 g | | |
| Destill. Wasser . . . . . | 20 ccm | Silbernitrat . . . . . | 3,4 g |
| wird mit Ammoniak bis zur Wiederauflösung des Niederschlages vermischt und das Volumen der Lösung mit 96% Alkohol auf . | 200 ccm | Destill. Wasser . . . . . | 5 ccm |
| gebracht. | | Ammoniak bis zur Auflösung des Niederschlages | 200 ccm |
| | | Alkohol auf . . . . . | 200 ccm |
| III. Pikrinsaures Ammon: | | III. Pikrinsaures Ammon: | |
| Pikrinsäure . . . . . | 3 g | Pikrinsäure . . . . . | 3 g |
| Destill. Wasser . . . . . | 10 g | Alkohol absolut. . . . . | 300 ccm |
| | | mit Ammoniak genau neutralisiert. (Der Wasserzusatz würde das Kollodium schleimig machen, so daß man größere Platten nicht gießen kann.) | |
| Die Lösung wird mit Ammoniak genau neutralisiert und mit 96%igem Alkohol auf das Volumen . . . . | 300 ccm | | |
| aufgefüllt. | | | |

Aus diesem Komponenten wird die gebrauchsfertige „Sensibilisierungsflüssigkeit“ nach Jonas (ebenso Hübl) gemischt:

| | |
|---|---|
| Eosinlösung I . . . . . | 75 ccm |
| Silberlösung II . . . . . | 30 ccm |
| Pikrinlösung . . . . . | 30 ccm |
| Chemisch reines Glyzerin. . . . . | 20 ccm |
| Alkohol (96%) . . . . . | 45 ccm |

Diese Vorratlösung läßt man 1—2 Tage im Finstern absetzen und filtriert; sie ist haltbar, wenn sie in gut verschlossenen Flaschen im Finstern aufbewahrt wird.

Bei Änderung dieser Farbstoffe muß man sich über die äquivalente Menge der Eosin- oder Erythrosinfarbstoffe mit Silbernitrat klar sein.

---

1) Die von E. Albert in München (1925) in den Handel gebrachte Eosin-Silber-Lösung enthält in 10 ccm ungefähr 0,034 g Silber und 0,147 Eosinfarbstoff nebst Alkohol, Glyzerin, Ammoniak, bzw. Pikrinsäure; der „Rotsensibilisator“ enthält Pinazyanol.

| Farbstoff | Chemische Formel | Molekulargewicht |
|---|---|---|
| Eosin (Tetrabromfluoreszeinnatrium) . . | $C_{20}H_6O_5Br_4 \cdot Na_2$ | 692 |
| Erythrosin (Tetrajodfluoreszeinnatrium) . | $C_{20}H_6O_5J_4 \cdot Na_2$ | 880 |
| Dijodfluoreszeinnatrium . . . . . | $C_{20}H_8O_5J_2 \cdot Na_2$ | 626 |

Diese Molekulargewichte entsprechen dem Molekulargewicht von $2\,AgNO_3$, d. i. 340. Man beachte, daß die Eosin- und Erythrosin-Natriumsalze mitunter etwas Kristallwasser enthalten; ebenso empfiehlt es sich, trockenes, geschmolzenes Silbernitrat zu verwenden. Die Untersuchungen von Eder (1889) und Jonas (1891) aber haben gezeigt, daß man die Empfindlichkeit und Kraft der Emulsion aufs doppelte steigern kann, wenn ein Überschuß an Silbernitrat, z. B. die 3fache äquivalente Menge verwendet wird, ohne daß eine Verschleierung eintritt (s. S. 285).

Soll die Eosinsilber- oder Erythrosinsilber-Emulsion nicht starke Blaudämpfung durch große Mengen von Pikrat aufweisen, z. B. in Dreifarbenautotypie hinter Grün- oder Violettfilter, so genügt es, das klare oder (bei Jodeosin etwas trübe und dann filtrierte) Gemisch mit Silbernitratammoniak durch Zusatz von einigen ccm einer Lösung von Pikrinsäure in Alkohol (1 : 10) zu vermischen, bis eine schwache Trübung (von ausgeschiedenem Eosinsilber) sich bleibend einstellt; die Lösung weist dann bei der Prüfung mit Lackmuspapier fast keine alkalische Reaktion mehr auf; überschüssiges Ammoniak würde Schleierbildung verursachen.

Man nimmt diese Neutralisierung noch vor dem Zusatze von Glyzerin vor, damit die Ausscheidung der Trübung besser beobachtet werden kann.

Vor dem Gebrauche mischt man ein Volumen dieser Eosinsilber-Sensibilisierungsflüssigkeit mit 5 Volumen der Emulsion, und schüttelt einige Minuten lang tüchtig.

### Tetrajod- und Dijodfluoreszein-Silber-Lösung.

Man kann statt dem Eosin auch das kräftiger und härter wirkende Erythrosin (Tetrajodfluoreszeïnnatrium- oder -kalium) verwenden. Dr. Jonas schreibt vor:

A. Erythrosin (chemisch rein) . . . . . 4 g
Destilliertes Wasser . . . . . 50 ccm
Alkohol, 96%ig . . . . . 450 ccm

B. Silbernitrat . . . . . 3,4 g
Destilliertes Wasser . . . . . 50 ccm
Mit Ammoniak bis zur Wiederauflösung des Niederschlages versetzt und mit 96%igem Alkohol auf 200 ccm aufgefüllt.

Man mischt:

Lösung A . . . . . 75 ccm
Lösung B . . . . . 30 ccm
Pikrinsaures Ammon (S. 233) . . . . 30 ccm

| | |
|---|---|
| Chem. reines Glyzerin . . . . . | 25 ccm |
| Alkohol (96%ig) . . . . . | 120 ccm |
| Destilliertes Wasser . . . . . | 20 ccm |

Die so erhaltene trübe Lösung lasse man 1/4 Stunde stehen, versetze sie dann tropfenweise unter Umschütteln mit konzentriertem wässerigen Ammoniak, bis sie vollständig klar geworden ist, lasse sie dann noch 1 bis 2 Tage in einer verkorkten Flasche ruhig stehen, filtriere und mische 20 ccm derselben mit 100 ccm Rohemulsion.

In neuerer Zeit wird das Dijodfluoreszeinnatrium (Höchster Farbwerke) für die Orthochromasie der Bromsilberkollodien bevorzugt.

Man beachte, daß der Zusatz der gelben Lösung von pikrinsaurem Ammon nur bei orthochromatischen Aufnahmen ohne Lichtfilter einen Zweck hat, weil es die blauen Strahlen dämpfen soll, indem es das Lichtfilter innerhalb der Schichte verlegt.

Arbeitet man für Zwecke der Dreifarbenautotypie mit Lichtfiltern und verwendet die Dijodfluoreszeinemulsion zur Herstellung des Negatives für die Rotdruckplatte, und benutzt ganz dieselbe Emulsion, mit Vorschaltung eines Blauviolettfilters, so kann der Zusatz von Pikrinsäure wegbleiben.

Die gefärbte Emulsion wird, wenn sie durch feste Partikelchen verunreinigt sein sollte, durch einen kleinen Wattebausch filtriert und am selben Tage oder spätestens binnen 2 Tagen verbraucht; dann stellt sich Schleier ein.

Die mit der beschriebenen Eosinsilberlösung gefärbte Emulsion wird durch Zusatz von etwas überschüssigem Silbernitrat empfindlicher (Eder, Phot. Korr. 1889, S. 108).

Jonas untersuchte dies genauer und fand: Mit 50 Milligramm Silbernitrat (gelöst im warmen Alkohol) zu 100 ccm der nach obiger Vorschrift gefärbten Eosinsilberemulsion steigt die Empfindlichkeit auf das Doppelte, mit 85 Milligramm Silbernitrat auf das 3—4fache, aber es beginnt Schleierbildung [1]). Diese Emulsion gestattet bei allerdings sehr reichlicher Belichtung Porträtaufnahmen

---

1) A. Hübl schloß sich den Angaben von Eder und Jonas an und fügte zu je 6 ccm des Eosin-Silbernitrat-Pikrin-Glyzerin-Gemisches 12 Tropfen alkoholische Silbernitratlösung (hergestellt durch Kochen von Silbernitrat in 90prozentigem Alkohol) und löste den entstehenden Niederschlag von Eosinsilber durch einen Tropfen Ammoniak auf. (Hübl, Kollodiumemulsion 1894. S. 87.)

im Atelier, wie Dr. E. Albert im Jahre 1888 im Beisein des Verfassers in Wien zeigte, was eine damals ungeahnte Leistung der Kollodiumemulsion war. Dieses Experiment sei nur als Kuriosum erwähnt, denn die Eosinsilberemulsion ist eigentlich nur für Reproduktionszwecke, aber mit vorzüglichem Erfolg, verwendbar, aber nicht für Porträtaufnahmen bestimmt.

Es muß ganz besonders hervorgehoben werden, daß diese glyzerinhaltigen Silberemulsionen auf die Platten gegossen und in erstarrtem Zustande in die Kamera zur Belichtung gebracht werden; sie dürfen vorher nicht gewaschen werden: erst nach der Belichtung werden sie bis zum Verschwinden der sogenannten „Fettstreifen“ unter der Wasserbrause gut gewaschen und dann entwickelt.

### Eosin-Emulsion mit Silberbad.

Die mit den reinen Eosinfarben gefärbten Bromsilberkollodien sind nicht sensibel für Grün, sie werden aber in einem schwachen Silberbade hochempfindlich für Grün (Bildung von Eosinsilber).

Man färbt 100 ccm Bromsilberkollodium mit 5 ccm einer alkoholischen Lösung von kristall. Eosin (1 : 300 oder Aethyleosin, schüttelt gut, läßt einige Tage stehen, wonach die Emulsion klarer arbeitet.

Die damit begossenen Platten werden erst farbenempfindlich, wenn man sie in einer Lösung von 3—5 g Silbernitrat in ein Liter Wasser badet. Das Bad kann wiederholt benutzt werden.

Man exponiert die noch nasse Platte, spült erst nach der Belichtung bestens mit Wasser ab und entwickelt mit alkalischem Entwickler. Der Vorteil besteht in der besseren Ökonomie, weil man die Eosinemulsion (ohne Silberzusatz) monatelang im Vorrat halten kann und erst im Bedarfsfalle im Silberbade sensibilisiert. Dies kann bei kleineren Betrieben für Gemäldereproduktionen von Wert sein. In der Praxis der Reproduktionstechnik benutzt man allerdings in der Regel die fertig gemischte glyzerinhaltige Eosinsilberlösung, welche auch im Handel leicht erhältlich ist.

SLUB
Wir führen Wissen.

## SECHSUNDVIERZIGSTES KAPITEL.

# EMPFINDLICHKEITSMESSUNGEN AN VERSCHIEDENEN ARTEN VON KOLLODIUMPLATTEN UND KOLLODIUMEMULSIONEN.

### I. Relative Empfindlichkeit verschiedener Negativprozesse gegen weißes Licht.

Die Verhältniszahlen der nachstehenden Tabelle für die relative Empfindlichkeit gelten für weißes Tageslicht und dem ziemlich ähnlichen Magnesiumlicht oder weißem elektrischen Bogenlicht mit Reinkohle und sind nur Näherungswerte, nicht mit strenger Gültigkeit. Die Zahlen wurden mittels des Eder-Hechtschen Graukeilsensitometers ermittelt. Es zeigt die Bromsilberkollodiumemulsion Alberts bei Magnesiumlicht und mit alkalischem Hydrochinonentwickler etwa 10 Grade Eder-Hecht; die nasse Kollodiumplatte (Jodbrom-, sowie Jodkollodium) schwankt ungefähr von 2—6 Grade Eder-Hecht.

| Negativverfahren | Entwicklung | Empfindlichkeit |
|---|---|---|
| Nasse Jodbrom-Kollodiumplatte mit Silberbad | Eisensulfat | ½ |
| Taupenot Albumin-Kollodiumplatten . . . . . | Saure Pyrogallol | 1/10 |
| Bromsilberkollodium, sowie Kollodium-Emulsion d. Handels. . . . . | Alberts alkalischer Hydrochinonentwickler | 1 |
| Kollodium-Emulsion mit Tannin. . . . . | dto. | 1,5 |
| Kollodium-Emulsion mit Eosinsilber . . . . . | dto. | 3—4 |
| Ducos' Eosin-Bromsalz-Kollodium mit Silberbad | Eisensulfat | 1/2 |
| Kollodium-Emulsion mit Pinachrom, Pinaverdol, Äthylrot usw. . . . . | alkalisch | 2—3 |
| dto. mit Pinazyanol . . . . . | dto. | 3 |
| dto. mit Pinachromblau . . . . . | dto. | 3—4 |
| Photomechanische Bromsilber-Gelatineplatten, ungefärbt . . . . . | dto. | 20—70 |
| Gewöhnliche Bromsilber-Gelatineplatte f. Landschaften und Porträte . . . . . | dto. | 200—300 |

Die nassen Kollodiumplatten wurden mit 10%igem Silberbade zur Belichtung gebracht. — Die Taupenotplatte wurde mit der üblichen sauren Pyrogallolsilbernitratmischung entwickelt oder mit äußerst schwachem alkalischen Pyrogallolentwickler vorentwickelt und mit der sauren Silberpyrolösung weiter entwickelt. Die Kollodiumemulsion mit Eosinsilber wird ungewaschen belichtet, aber vor dem Entwickeln gewaschen. Sämtliche anderen Kollodiumemulsionen wurden vor dem Belichten im erstarrten Zustande mit Wasser gut gewaschen, sowohl die Originalemulsion als die mit Tannin oder Farbstoff versetzten Emulsionen. Als Entwickler diente alkalischer Hydrochinon- oder Glyzinentwickler. Die Bromsilbergelatineplatten wurden mit dem gebräuchlichen alkalischen Hydrochinonentwickler entwickelt.

## II. Photometrische Messungen mit farbenempfindlichen Kollodium-Emulsionen.

Die Messung der relativen Farbenempfindlichkeit kann mittels des Spektographen vorgenommen werden (vergl. Seite 232) oder bequemer, wenn auch nicht so exakt, jedoch für die Praxis vollständig genügend, mittels Skalenphotometer mit farbigen Lichtfiltern.

Hierzu eignet sich gut das Eder-Hechtsche Graukeilsensitometer (Herlango, Wien, III) mit doppelter Farbskala. Die zu vergleichenden Platten werden auf das Sensitometer (getrennt durch ein Kartonrähmchen) gelegt und mit einem bestimmten Quantum brennenden Magnesiumbandes (2 mg) belichtet. Das Nähere siehe Eder, „Ein neues Graukeilphotometer, 1920, W. Knapp“, ferner Eder, Rezepte und Tabellen für Photographie, 12. Aufl., 1927, Seite 245, Halle.

A. Hübl und G. Winter ermittelten die Farbenempfindlichkeit der mit verschiedenen Sensibilisatoren versetzten Kollodiumemulsionen mit Hilfe eines Keilsensitometers (Phot. Korr. 1917) und beschrieben die Ergebnisse in der Zeitschrift für Reproduktionstechnik, 1920, S. 10. Als Lichtquelle diente eine elektrische Metallfadenlampe, deren Licht durch eine vorgeschaltete Blauscheibe dem weißen Tageslicht ähnlich gemacht wurde[1]), die Empfindlichkeits-

1) Diese Lichtquelle ersetzt nur unvollkommen das Tageslicht und gibt etwas zu hohe Empfindlichkeiten der farbenempfindlichen Emulsionen, gegenüber dem Magnesiumlicht.

zahlen bezogen sich auf die Blauempfindlichkeit der nicht gefärbten Originalemulsion. Die Versuche sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt, z. B. ist die Pinachromemulsion 1,6mal so grünempfindlich und halb so rotempfindlich als die Rohemulsion blauempfindlich war. Die Empfindlichkeit gegen weißes Licht wird durch das Färben sehr gesteigert, was nicht nur dem Zuwachs an Farbenempfindlichkeit zuzuschreiben ist, sondern häufig wird auch die Blauempfindlichkeit erhöht. Die Pinachromplatte mit dem Empfindlichkeitsverhältnis 1,0:1,1:0,4, eignet sich für Dreifarbenaufnahmen, da sie mit dem Rot-, Grün- und Blaufilter gleich lange Expositionen fordert, und sie ist auch bei Gemäldereproduktionen sehr gut verwendbar. Sie verträgt noch rotes Dunkelkammerlicht.

Verhältnis der Empfindlichkeit von verschiedenen Kollodium-Emulsionen gegenüber farbigem Lichte (Hübl).

| Emulsion und Farbstoffe | Grün | Rot | Gelb | Blau | Weiß | Empfindlichkeitsverhältnis Rot/Grün |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ungefärbte Brom-Chlor-Emulsion . . | — | — | — | 1 | 1 | — |
| Mit Pinaverdol . . . . . | 2,3 | 0,3 | 2,6 | 2 | 4,4 | 0,14 |
| „ Orthochrom T . . . . . | 2,0 | 0,3 | 2,3 | — | 4,0 | 0,18 |
| „ Isokol . . . . . | 1,4 | 0,4 | 1,8 | — | 3,5 | 0,30 |
| „ Pinachrom . . . . . | 1,6 | 0,5 | 2,1 | 1,4 | 3,7 | 0,33 |
| „ Pinachromviolett . . . . . | 1,1 | 1,1 | 2,2 | — | 3,5 | 1,00 |
| „ Pinazyanol . . . . . | 1,3 | 2,8 | 4,1 | — | 5,0 | 2,10 |
| „ Pinachromblau . . . . . | 2,5 | 5,2 | 7,7 | 1,1 | 9,0 | 2,10 |
| „ Pinazyanolblau . . . . . | 0,8 | 4,2 | 5,0 | 0 | 6,3 | 5,00 |
| „ Dizyanin . . . . . | 1,0 | 4,5 | 5,5 | — | 6,6 | 4,50 |
| „ Äthylviolett . . . . . | 0,5 | 0,6 | 1,1 | 2 | 3,0 | 1,20 |

Von den erstgenannten Farbstoffen wurden 8 ccm der alkoholischen Lösung (1 : 1000) auf 100 ccm Emulsion beigemischt; von den vier letzten aber nur 2 ccm. Sämtliche Emulsionsplatten, auch die ungefärbten wurden vor der Belichtung mit Wasser gewaschen und alkalisch entwickelt, wie in der Reproduktionstechnik gebräuchlich ist. —

Die Pinachromviolettplatte 1:0,9:0,9 ist isochromatisch, d. h. gleichempfindlich für Rot, Grün und Blau, und daher besonders geeignet für die Herstellung der Schwarzdruckplatte beim Vierfarbendruck.

Die Pinachromblauplatte 1:2,3:4,8 ist für rotes Licht hochempfindlich und übertrifft in dieser Beziehung bei weitem das Pinazyanol und noch viel mehr das früher viel benutzte Äthyl-

violett. Die Platte wird sich besonders für die Aufnahme des Blaudrucknegativs mit vorgeschaltenem Raster eignen und ist bei grünem Dunkelkammerlicht leicht zu behandeln (Hübl).

Zu den Angaben Hübls ist zu bemerken, daß die mit seiner elektrischen Glühlampe erhaltenen Zahlen nicht ganz mit den bei Tageslicht oder elektrischem Bogenlicht gewonnenen relativen Empfindlichkeitszahlen übereinstimmen.

Vorteilhafter erscheint die Prüfung in der folgenden Weise:

Man bestimmt die relative Empfindlichkeit gegen weißes Tageslicht mit Eder-Hechts Graukeilsensitometer, oder besser mit Magnesiumlicht (direkt einstrahlend), ebenso die relative Farbenempfindlichkeit bei Verwendung verschiedener Farbensensibilisatoren. Folgende Resultate einer derartigen Prüfung gibt Eder in seinen „Rezepten und Tabellen für Photographie“ (12. Aufl. 1927).

Bromsilberkollodiumemulsion prüft man wegen ihrer geringeren Empfindlichkeit mit 2 mg Magnesium im Abstande von $^1/_3$ m vom Sensitometer, das ergibt eine 81mal größere Lichtmenge als jene, die man zur Prüfung von Bromsilbergelatineplatten verwendet. Dann ergeben sich nach Eder z. B. folgende Werte:

| Bromsilber-kollodiumemulsion | Sensitometergrade Eder-Hecht | | | | | Relative Lichtempfindlichkeit hinter den Lichtfiltern | | | | | Relative Lichtempfindlichkeit bezogen auf Blau = 1 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | frei | Lichtfilter | | | | frei | Lichtfilter | | | | frei | Lichtfilter | | | |
| | | rot | gelb | grün | blau | | rot | gelb | grün | blau | | rot | gelb | grün | blau |
| Mit Eosinsilber . . | 68 | 14 | 62 | 44 | 44 | 213 | 1,5 | 122 | 23 | 23 | — | 0,6 | 5,2 | 1 | 1 |
| Mit Pinachromblau | 70 | 62 | 66 | 26 | 50 | 256 | 122 | 177 | 4,4 | 40 | — | 3,3 | 4,4 | 0,1 | 1 |
| Ohne Sensibilisator | 58 | — | — | 12 | 46 | 84 | — | — | 1,2 | 28 | — | — | — | 0,04 | 1 |

Man erkennt die mangelhafte Rot-Orangeempfindlichkeit der Eosinemulsion und starke Grünempfindlichkeit, ferner die überlegene Rotempfindlichkeit der Pinachromblausensibilisierung bei geringer Grünempfindlichkeit. Man darf nicht übersehen, daß das „Gelbfilter“ alles rote, gelbe und grüne Licht durchläßt (Summenwirkung) und daß die Relationen Blau und Gelb das Maß der Gesamtsensibilisierung darstellen.

## SIEBENUNDVIERZIGSTES KAPITEL.

# DAS ZURÜCKGEHEN DES LATENTEN BILDES.

Verstreicht zwischen der Exposition und der Entwicklung einer photographischen Platte eine lange Zeit, so verschwindet in den meisten Fällen der Lichteindruck allmählich wieder und das Bild wird viel schwächer und unvollkommener als es geworden wäre, wenn man es unmittelbar nach der Exposition entwickelt hätte. — S. Lüppo-Cramer, Die Grundlagen der Negativverfahren. 1927 (Bd. II, Teil 1. von Eder, Ausf. Handbuch d. Photographie. Halle.)

Bei Bromsilbergelatine-Trockenplatten ist durch zahlreiche Experimente nachgewiesen, daß eine belichtete Platte mehrere Jahre lang das latente Lichtbild festzuhalten vermag und dann bei der Hervorrufung ein ebenso vollkommenes Negativ gibt, als man es durch die Entwicklung unmittelbar nach der Exposition erhalten hätte. Nicht so günstig verhalten sich manche Arten von Kollodiumplatten.

1. Nasse Kollodiumplatten. — Jodierte Silberplatten. — Mit dem Verschwinden des Lichteindruckes bei verschiedenartig präparierten Jodsilberplatten mit physikalischer Entwicklung haben sich Reissig[1]), Carey Lea[2]) und H. W. Vogel[3]) und insbesondere Lüppo-Cramer (Phot. Korresp. 1903, S. 611) beschäftigt. Wird reines Jodsilber (auf einem versilberten Glasspiegel durch Baden in einer Lösung von Jod in Jodkalium dargestellt), welches kein überschüssiges Silbernitrat enthält, sehr bald (in trockenem Zustande) belichtet, dann 36 Stunden lang ins Dunkle gelegt, so verliert es den latenten Lichteindruck (Carey Lea, Reissig), wogegen die mit überschüssigem Silbernitrat hergestellte nasse Kollodiumplatte mit Jodsilber unter einer Silbernitrat-Lösung oder nach dem Abwaschen mit Wasser in feuchtem Zustande aufbewahrt nach Reissig seinen Lichteindruck „unbegrenzt lange Zeit"

---

1) Phot. Korresp. 1866, S. 124; 1867. IV, S. 53.

2) Phot. Korresp. 1866, S. 129 und 1867, S. 53. Philadelphia Photographer April 1866.

3) Phot. Korresp. 1867. IV, S. 53; s. auch Phot. Archiv 1866, VII, S. 157 und 313. Brit. Journ. of Phot. 1866, XIII, S. 160.

behält; allerdings bestreitet Carey Lea die letztere Angabe [1]). Reissig dagegen hält daran fest, daß reines Jodsilber im Lichte nur physikalisch verändert werde und das latente Lichtbild bald verliert, daß dagegen Jodsilber mit Silbernitrat chemisch verändert werde und nach wochenlangem Liegen die Entwicklung des Bildes mit Eisenvitriol und Silbernitrat erlaubt. Die latenten Lichtbilder auf Daguerreotyp-Platten gehen nach Draper, beim Aufbewahren im Finstern, bald zurück [2]).

Daraus geht hervor, daß die Präparation der lichtempfindlichen Schicht auf das „Zurückgehen des Bildes" großen Einfluß nimmt.

2. Kollodiumtrockenplatten. — Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei Kollodiumtrockenplatten konstatiert. Die ersten genauen Versuche in dieser Richtung wurden durch Carey Lea veranlaßt. Jodbrom-Bad-Trockenplatten auf Kollodium (also mit überschüssigem Silbernitrat präpariert), welche nach Russels Verfahren mit Tannin präserviert waren, hielten den Lichteindruck durch einen Monat ganz gut; zwei Monate nach der Exposition entwickelte sich das Bild nicht so gut. Mit jedem weiteren Monate wurde ein schlechteres Resultat erhalten, die Platten entwickelten sich immer langsamer und wurden immer mehr verschleiert. Nach sechs Monaten erschien nichts mehr als die Spur eines Bildes [3]).

Auch Vidal stellte über das Zurückgehen des Bildes auf Tanninplatten Versuche an [4]), und fand, daß schon 18 Tage nach der Belichtung das Bild nur mehr höchst unvollkommen und schwach entwickelt werden konnte. Er empfahl Tanninplatten, die man erst 17 bis 20 Tage nach der Exposition entwickeln kann, wenigstens 7 bis 10mal länger zu belichten als solche, die man am nächsten Tage entwickelt. Diese Angabe bestätigte dem Verfasser Wilh. Burger, Hofphotograph in Wien, durch eine Privatmitteilung auf Grundlage seiner Erfahrungen bei einer Expedition in die arktischen Regionen in den siebziger Jahren, also vor Erfindung der Gelatinetrockenplatten.

Trockene Jodbromsilber-Kollodiumplatten, im Silberbade sensibilisiert und nach Englands Verfahren mit Albumin (richtiger gesagt: Silberalbuminat) präserviert, halten den Lichteindruck lange fest; sieben Wochen nach der Belichtung entwickelt, hatten sie nicht im geringsten gelitten [5]).

Gummi-Gallus-Trockenplatten (Jodbromplatten auf Kollodium mittels Silberbad hergestellt) wurden ein halbes Jahr nach der Belichtung mit Erfolg entwickelt [6]).

Bromsilber-Kollodium-Emulsion mit überschüssigem Silbernitrat präpariert und mit Lackmus präserviert, verliert nach Carey Lea [7]) bald

---

1) Carey Lea badete eine Jodbrom-Kollodiumplatte im Silberbade (nasses Verfahren), exponierte sie einige Stunden dem zerstreuten Tageslichte, wusch mit Wasser, ließ über Nacht stehen und exponierte dann unter einem Negative einige Sekunden dem Tageslichte; Eisenvitriol und Silbernitrat brachten dann ein klares Bild zum Vorscheine.

2) Testelin, Essai de théorie sur la formation des images phot. 1860. S. 15.

3) Phot. Archiv 1867, VIII, S. 139.

4) Phot. Archiv 1867, VIII, S. 172.

5) Phot. Archiv 1867, VII, S. 151.

6) Phot. Archiv 1873, XIV, S. 104.

7) Phot. Archiv 1871, XII, S. 8.

den Lichteindruck, wenn sie nicht kurze Zeit nach dem Belichten entwickelt wird. Werden derlei Platten mit einer gummihaltigen Kochenille-Lösung überzogen, so geht das Bild nicht so bald zurück.

Eine Bromsilber-Kollodium-Emulsion mit überschüssigem Silbernitrat nach Warnerke[1]) verlor den Lichteindruck bei einigen von ihm gemeinschaftlich mit Jennings gemachten Aufnahmen so rasch, daß 14 Tage nach der Exposition das latente Bild fast ganz verschwunden war und beim Entwickeln bloß mehr der Himmel erschien. Eine ähnliche Beobachtung machte Abney[2]) an einer auf dieselbe Weise präparierten Kollodium-Emulsion, welche sogar schon nach acht Tagen jede Bildspur verloren hatte. Ähnliches fand Seligmann[3]).

Die Erscheinung des Zurückgehens des latenten Bildes kommt demnach nicht bei allen Arten von Brom- oder Jodbromsilber in gleichem Maße vor; diese Erscheinung verläuft vielmehr je nach den Nebenumständen in verschiedener Weise.

Als Ursache der Erscheinung kann:

1. eine Oxydation angesehen werden. In der Tat zerstört Ozon das latente Lichtbild, wie Reynolds zuerst fand und demzufolge die Vermutung aussprach, daß möglicherweise die Veränderlichkeit belichteter trockener sensibler Platten von der Einwirkung des Ozons abhänge[4]). Abney[5]) sprach später dieselbe Ansicht aus, wie schon erwähnt ist. In der Tat kann wohl in vielen Fällen das Zurückgehen des latenten Bildes auf diese Ursache zurückgeführt werden, aber keineswegs in allen Fällen, da ja sonst die Tanninplatten, bei welchen das Jodbromsilber unter einer Sauerstoff absorbierenden Schicht liegt, nicht rascher den Lichteindruck verlieren würden als analog dargestellte Albuminplatten, bei welchen das Albumin kaum einen Schutz gegen Oxydation bietet. Auch ließe sich die große Haltbarkeit der belichteten Gelatineplatten dadurch kaum erklären.

2. Die Einwirkung von salpetriger Säure zerstört ebenfalls das latente Lichtbild. Abney beobachtete einen Fall, bei welchem eine Bromsilber-Kollodiumschicht in Selbstzersetzung begriffen war, und das Pyroxylin in derselben allmählich salpetrige Säure entwickelte, welche naturgemäß das latente Bild zerstörte. Solche Fälle mögen aber vereinzelt sein. Denn Eder bewahrte kollodionierte Platten wochenlang neben Jodkalium-Kleisterpapier auf, ohne eine Spur von freigewordener salpetriger Säure nachweisen zu können. Durch Verwendung eines alkalischen Präservativs muß sich dieser Fehler übrigens ganz beheben lassen.

Es bildet sich das latente Lichtbild bei Gegenwart von verschiedenen Sensibilisatoren nach anders verlaufenden Prozessen und treten andere Nebenprodukte auf. Es ist das Verdienst H. W. Vogels, darauf hingewiesen zu haben, daß das Jodsilber unter Silbernitrat ein ganz anders sich verhaltendes latentes Lichtbild gibt, als das unter gelbem Blutlaugensalz oder schwefligsaurem Natron befindliche. In beiden letzteren Fällen bildet sich keine freie Salpetersäure und kein jodsaures Silber; merkwürdigerweise verliert ferner auch das unter Blutlaugensalz belichtete Jodsilber selbst nach langer Zeit das latente Lichtbild nicht[6]).

---

1) Phot. Mitt. 1878, XV, S. 310.
2) Phot. Mitt. 1879, XV, S. 305.
3) Phot. Mitt. 1879, XV, S. 187.
4) Mondes (2) XVI, S. 477. Fortschritte der Physik 1868, S. 363.
5) Brit. Journ. of Phot. 1877, XXIV, S. 617.
6) Phot. Mitt. 1871, VII, S. 172.

SLUB
Wir führen Wissen.

Noch rascher verlieren Kollodium-Emulsionen das latente Lichtbild, wenn ihnen neben Silbernitratüberschuß noch eine starke Dosis Salpetersäure oder Königswasser zugesetzt worden war, was sehr häufig in älterer Zeit geschah, um Verschleierung zu vermeiden.

Die Zersetzung des reinen Jodsilbers im Lichte erfolgt nach J. M. Eder wahrscheinlich unter Abspaltung von Jod, was unter Bildung von Silbertrijodid vor sich geht und zwar nach dem Schema

$$5\,AgJ \rightarrow 2\,Ag_2J + AgJ_3,$$

welche Reaktion umkehrbar ist und im Lichte allmählich zurückläuft (Eder, Photochemie 1906, S. 39 und 247), wenn nicht das abgespaltene Jod durch die chemische Reaktion gebunden wird.

Das Zurückgehen des Bildes kann auch noch möglicherweise dadurch erfolgen, daß das im Lichte abgespaltene Jod oder Brom sich mit dem Sensibilisator zu einer unbeständigen Verbindung vereinigt und daß beim langen Aufbewahren das Silberjodür allmählich das unter dem Einflusse des Lichtes abgespaltene Jod oder Brom wieder aufnimmt, wobei auch der Sauerstoff der Luft eine Rolle spielen mag.

Dieser Prozeß ist bei Jod- oder Bromsilber, welches mit überschüssigem Silbernitrat präpariert ist, gar nicht denkbar, wohl aber bei dem mit schwefligsaurem Natron oder salpetrigsaurem Kali belichteten Jod- oder Bromsilber.

Es können im allgemeinen auch die Einflüsse der Atmosphäre die gänzliche oder partielle Zerstörung des latenten Bildes veranlassen. Es wurde schon sub. 1 erwähnt, daß in erster Linie Oxydations-Erscheinungen, bedingt durch den Sauerstoff der Atmosphäre, in Betracht kommen. Aber auch Schwefelwasserstoff und Kohlenwasserstoff (z. B. Leuchtgas) vernichten das latente Lichtbild oder verursachen die partielle Reduktion der Silbersalze, wodurch überdies noch dichte Schleier verursacht werden, welche den Versuch, ein Bild zu entwickeln, scheitern machen.

## ACHTUNDVIERZIGSTES KAPITEL.

# SILBERGEHALT UND VERBRAUCH VON BROMSILBER-KOLLODIUM-SCHICHTEN.

Die Bromsilberkollodiumemulsionen für Reproduktionszwecke enthalten ungefähr 40—55 g Bromsilber in einem Liter.

Spezialemulsionen für Autotypie sind besonders silberreich und relativ etwas ärmer an Kollodiumwolle. So z. B. enthält ein Liter der Kollodiumemulsion von E. Albert in München 33 g metallisches Silber (nach privaten Mitteilungen von Herrn Dr. E. Albert), was umgerechnet auf Bromsilber 57 g AgBr entsprechen würde. Der Gehalt der Bromchloremulsionen an Chlorsilber ist variabel und dürfte sich das Verhältnis von Bromsilber zu Chlorsilber ungefähr um das mittlere Verhältnis von 15:1 bis 30:1 bewegen (vergl. S. 268). Der Verbrauch von Bromsilberkollodium nach dem Aufgießen und Ablaufenlassen von der Platte ist pro 1 Quadratmeter Plattenfläche bei etwas dünneren Bromsilberkollodien für Halbtonbilder ungefähr 150 ccm; bei Autotypieemulsionen von E. Albert in München rechnet man 170 ccm pro 1 Quadratmeter Plattenfläche. Nach Sillib & Brückmann in München gilt bei Verwendung ihrer Bromsilberemulsion folgende Berechnung der Plattenzahl, welche bei sorgfältigem Gießen aus 1 Liter Kollodiumemulsion erzielt werden kann.

| Plattengröße: | 13 × 18 cm | 18 × 24 cm | 24 × 30 cm | 30 × 40 cm |
|---|---|---|---|---|
| Plattenzahl: | ca. 400 Stück | ca. 200 Stück | ca. 100 Stück | ca. 50 Stück |

Auf 1 qm Plattenfläche der Kollodiumplatten kommen etwa 7 g bis 10 g Bromsilber, je nachdem die Emulsion mehr oder weniger silberreich war.

## NEUNUNDVIERZIGSTES KAPITEL.

# DAS PRAKTISCHE ARBEITEN MIT KOLLODIUM-EMULSION FÜR GEMÄLDEREPRODUKTIONEN UND ZUR HERSTELLUNG VON RASTERNEGATIVEN FÜR AUTOTYPIE UND DREIFARBENPHOTOGRAPHIE. — LICHTFILTER.

Bei der praktischen Ausübung des Verfahrens ist zunächst die Vorpräparation der Glasplatten vorzunehmen.

### Vorpräparation der Glasplatten.

Die in der üblichen Weise mit Salpetersäure gereinigten und dann mit Alkohol geputzten Platten können in verschiedener Weise vorbereitet werden.

#### a) Bestreichen der Platten an den Rändern mit Benzin-Kautschuklösung.

Als Benzin-Kautschuk dient 1 Teil klein zerschnittener, nicht vulkanisierter Kautschuk, den man in 100 Teilen Benzin aufquellen läßt; schon nach einem Tage ist genug gelöst, um diesem Zwecke zu genügen.

Das Bestreichen der Ränder mit dem Pinsel genügt, um das Haften der Emulsionsschichte zu bewirken; die in feuchtem Zustande verwendete Emulsionsschicht hat wenig Neigung abzuschwimmen oder abzuspringen.

#### b) Überziehen der Glasplatten mit Gelatine oder ähnlichen Schichten.

Die mit Salpetersäure gut „gesäuerten“ Platten werden unter einem Wasserstrahl mit einer harten Bürste sauber gebürstet und darauf in noch feuchtem Zustande mit folgender etwa 30—40° C warmen Gelatinelösung übergossen:

3 g Gelatine werden in 1 Liter destilliertem Wasser unter Erwärmen gelöst und mit 20 ccm filtrierter Chromalaunlösung (1:50) vermischt.

Dieses Gemisch wird durch einen Baumwollbauschen filtriert. Die so übergossene Platte muß senkrecht an einem staubfreien erwärmten Raum getrocknet werden.

Sehr beliebt sind für die Vorpräparation der Glasplatten das „Azetol oder Gelakol“ des Handels (von Emulsionsfabriken hergestellt). Man erhält ein ganz ähnlich sich verhaltendes Präparat folgenderweise: 5 g Gelatine werden in 20 ccm Wasser gequollen, im Wasserbade gelöst, 20 ccm Eisessig zugesetzt, das Ganze in 500 ccm Methylalkohol oder Azeton gegossen und filtriert. Die damit übergossenen Platten müssen vor der Verwendung vollkommen trocken sein.

### Übergießen der Platten mit Emulsion.

Die gut aufgeschüttelte Emulsion wird auf die Glasplatten aus freier Hand (ähnlich wie beim nassen Kollodiumverfahren) aufgegossen, der Überschuß langsam unter Neigen der Platte zurückfließen gelassen und die schließlich senkrecht gehaltene Platte (zur Vermeidung von Streifen) öfters bis zum Erstarren der Schichte hin- und herbewegt.

Die zurückgegossene Emulsion ist zu filtrieren und im Bedarfsfalle mit etwas Alkoholäther unter Schütteln zu verdünnen.

### Abziehbare Emulsionsschichten

erhält man, wenn man die gut polierten Glasplatten mit Talkum (Federweiß) abreibt, mit einer dünnen Benzin-Kautschuklösung (Paragummi in Benzin 1:300) übergießt und dann trocknen läßt. Die Bromsilberkollodiumplatten lassen sich in derselben Art abziehen, wie wir beim nassen Kollodiumverfahren beschrieben haben.

### Dunkelkammerlicht.

Man verwendet beim Verarbeiten der zumeist sehr farbenempfindlichen Kollodiumemulsionen entweder rotes oder grünes Dunkelkammerlicht, sei es in Form von sog. Flüssigkeitsfiltern (glyzerinhaltige Flüssigkeiten) in doppelwandigen Glaskörpern mit elektrischen Glühlampen, die sehr ausführlich in Eders „Rezepten und Tabellen f. Phot.“, 12. Auflage 1927, beschrieben sind. Diese Farb-

stoffe bringen die Höchster Farbwerke in Höchst a. M. in den Handel.

Das rote Dunkelkammerlicht darf kein helles Gelb durchlassen, weil es sonst weder für Eosinsilber-, noch weniger für Pinachromplatten verwendbar ist, denn die letzteren verlangen sogar nur dunkelrotes Licht, das frei von Orangegelb oder hellem Orange ist. Man benutzt es hauptsächlich für Eosin- oder Dijodfluoreszeinsilberkollodiumemulsionen.

Für Rohemulsion (Bromsilberkollodium) oder bei Verwendung von Monobromfluoreszein, Akridin, Thiazolgelb, Kanarigelb, kann das rote Dunkelkammerlicht heller sein.

Das grüne Dunkelkammerlicht für rotempfindliche Platten soll sehr gedämpft sein und darf nur schwaches Blaugrün durchlassen. Es eignet sich für Pinazyanol, Pinachromblau, Dizyanin, sowie für Pinachromviolett und verwandte Sensibilisatoren.

### Wahl der besonderen Art von Kollodiumemulsion für Aufnahmen von Rasternegativen (Autotypie), sowohl für Schwarz-Weiß-Reproduktion als auch für Dreifarbenphotographie.

Für Schwarzweiß-Reproduktionen von Gemälden in Autotypie (Rasternegative) benutzen die Reproduktionsanstalten in der Regel Bromsilberkollodium, das mit Eosin oder dem kräftiger und kontrastreicher arbeitenden Dijodfluoreszein gefärbt ist, und zwar in Form der Silberverbindung mit Pikrinsäure und Glyzerin. Diese Emulsionen werden vor der Belichtung nicht gewaschen und geben harmonische Negative ohne Vorschaltung einer Gelbscheibe. Die Orthochromasie genügt in allen Fällen, in denen nicht viel Rot oder Braunrot in der Malerei vorwaltet.

Mit diesen Eosinsilber-Sensibilisatoren soll nur soviel Emulsion angefärbt werden, als man am besten (vielleicht noch für den nächsten Tag) benötigt.

In der warmen Jahreszeit soll die Emulsion vor dem Anfärben auf etwa 10° C abgekühlt werden und die gefärbte Emulsion beim weiteren Verarbeiten kühl gehalten werden (was für die anderen Sensibilisatoren nicht notwendig ist).

In diese Kategorie der Eosinpräparate gehört der Farbstoff „Auto“ des Handels für Schwarzautotypie und Chemigraphie sowie der Farbstoff „R“ für die rote Teildruckplatte der Emulsionsfabriken.

Enthält ein Gemälde viel Rot und Rotbraun, so genügt mitunter die orthochromatische Eosinemulsion nicht; man wendet dann Pinachrom- oder die etwas kräftiger wirkende Pinaverdolemulsion an ohne Lichtfilter. Die Wirkung ist eine panchromatische, die in ihrer Rotwirkung noch durch Zusatz von Pinachromblau oder Pinazyanol erhöht werden kann.

### Die Dreifarbenautotypie

verlangt eine Rot-, eine Gelb- und eine Blaudruckplatte; die Farbenempfindlichkeit der Platten muß der komplementären Farbe entsprechen, d. i. Grün-, Blau- und Rotempfindlichkeit.

a) Herstellung der Rotdruckplatte. Als grünempfindliche Emulsion benutzt man mit Erfolg eine Eosinsilber- oder eine Dijodfluoreszeinplatte mit Silber-, Pikrin- und Glyzerinzusatz (s. S. 244). Auch das Monobromfluoreszein eignet sich gut. Diese können ohne Lichtfilter verwendet werden.

Will man aber panchromatische Platten verwenden, so eignet sich besonders das Pinaverdol wegen seiner großen Grünempfindlichkeit unter Vorschaltung eines guten Grünfilters hierfür; das Grünfilter ist bei Pinaverdol oder der ähnlich wirkenden Pinachromplatte notwendig, um die gleichfalls hohe Blauempfindlichkeit zu dämpfen oder auszuschalten.

b) Herstellung der Blaudruckplatte. Die rotempfindliche Emulsion wird derzeit meistens mit dem stark rotempfindlich machenden Pinazyanol hergestellt.

Die rotempfindlichen Emulsionen müssen (bei dunkelgrünem Lichte) nach dem Erstarren auf der Platte 3—5 Minuten lang mit einem kräftigen Wasserstrahl bei sehr gedämpftem grünen Lichte abgewaschen werden, weil sonst „Kometen“ und glasige Flecken auftreten.

Dann wird naß belichtet.

Ein nochmaliges Waschen vor der Entwicklung entfällt. Beim Entwickeln dieser Platten ist die Verwendung von Pinakryptolgrün als Desensibilisator sehr zu empfehlen.

c) Herstellung der Gelbdruckplatte. Diese verlangt eine nur blauempfindliche Emulsion, die bis ins Blaugrün reichen kann. Man könnte recht wohl eine nasse Kollodiumplatte hierfür verwenden, die ohne irgend ein Lichtfilter eine ideale Farbenauslösung bewirkt; aber die Praktiker mischen in ihren Betrieben nicht gerne das nasse Kollodiumverfahren mit dem Emulsionsver-

fahren, denn es bringt die Quelle vieler Störungen durch den heterogenen Chemismus mit sich und hat auch eine andere (steilere) Gradation. Man müßte ganz getrennte Dunkelkammern und Kassetten verwenden.

Arbeitet man mit Emulsionen, so erscheint die Rohemulsion hierzu geeignet, da sie ja nur blau- und violettempfindlich ist und ohne Lichtfilter die Gelbdruckplatte liefert. Leider ist sie wenig empfindlich und gibt keinen besonders guten Punkt und Strich.

Man vermischt die nichtgefärbte Bromsilberkollodiumemulsion mit etwas Glyzerin (z. B. 10% einer Lösung von 1 Teil Glyzerin in zehn Teilen Alkohol) nebst ein wenig Pikrinsäure (zum Klarhalten), wäscht die damit übergossenen Glasplatten vor dem Belichten und erhält so bessere Resultate. — In diesen und ähnlichen Fällen erleichtert das Glyzerin den Waschprozeß mit Wasser vor dem Exponieren.

Empfindlicher ist die mit Tannin vermischte Emulsion, die vor der Exposition mit Wasser gewaschen wird.

Auch Akridinorange, Thiazolgelb, Akridingelb (das ähnlich wie Thiazolgelb sehr klar hält), Kanarigelb und andere gelbe Farbstoffe, die bis ins Grün sensibilisieren (s. S. 256) sind verwendbar, evtl. mit blauvioletten Lichtfiltern. —

Mit blauvioletten Lichtfiltern vor dem Objektiv sind auch die Eosin-, Erythrosin- und Dijodfluoreszeinplatte oder die panchromatischen Pinachrom- und Pinaverdolplatten verwendbar, in derselben Zusammensetzung, wie man sie für die Rotdruckplatte verwendet; ihre Blauempfindlichkeit ist für diese Verwendung zureichend.

Besonders scharfe Autotypiepunkte und größte Klarheit liefern die Eosinsilberplatten und verwandten. Man muß aber in dem Sensibilisierungsgemisch den Zusatz größerer Mengen von pikrinsaurem Ammoniak weglassen, damit die vorhandene (ohnedies nicht besonders hohe) Blauempfindlichkeit nicht gedämpft wird. Dann arbeiten solche Emulsionen hinter Violettfiltern gut.

Ein speziell für die Gelbdruckplatte geeigneter Farbstoff ist das Fluoreszeinnatrium oder -kalium, mit dem Zusatz von Silbernitrat, Ammoniak bis zur Lösung des Niederschlages und mit Zusatz von Glyzerin (s. S. 244), aber ohne Pikrin (Anwendung hinter einem Grünfilter). Am beliebtesten dürfte das Dijodfluoreszein mit Silbernitratammoniak und Pikrinsäure und Violettfilter sein.

Panchromatische Emulsionen, die z. B. mit Gemischen von Pinazyanol und Akridinorange sensibilisiert sind, können hinter blauen

Lichtfiltern für die Gelbdruckplatte und hinter roten Lichtfiltern für die Blaudruckplatte verwendet werden (s. S. 254).

d) Eine andere Art von Universalemulsion erhält man, wenn man die Emulsion mit Pinaverdol gemischt und Pinachromviolett (s. S. 255) in der üblichen Weise anfärbt und sie (nach dem Waschen mit Wasser) hinter dem Grünfilter für die Rotdruckplatte, hinter einem Blauviolettfilter für die Gelbdruckplatte und dem Rotfilter für die Blaudruckplatte verwendet.

e) Die Schwarzdruckplatte für den Vierfarbendruck, oder die sog. „Schlußplatte“, soll eine panchromatische Platte sein, die alle Farben des Gemäldes in richtigen Tonwerten wiedergibt, also auch für Schwarzweißreproduktionen korrekt arbeitet. Dazu eignet sich z. B. Pinachrom oder Pinaverdol oder eine Kombination dieser mit Pinachromviolett und gelbem Dämpfungsfilter.

Da die Pinaverdolemulsion sehr haltbar ist, so kommt man mit einer einzigen Pinaverdolvorratsemulsion aus, die man mit einem separaten Rotsensibilisator speziell für die Blaudruckplatte sensibilisiert; diese kann auch für die Schwarzdruckplatte benutzt werden.

## Lichtfilter.

Für Zwecke der Dreifarbenphotographie verwendet man violette, grüne und orangerote Lichtfilter, falls nicht mit starken Dämpfungsfiltern in der Schicht selbst gearbeitet wird. Wenn auch die moderne Bromsilberkollodiumemulsion in manchen Fällen eine genügende Farbenauslösung ohne irgendein Lichtfilter gestattet, so zieht man in der Praxis in der Regel doch die Verwendung von Lichtfiltern vor, um sicherer zu arbeiten. Außer den bekannten Flüssigkeitsfiltern oder farbigen Gläsern verwendet man mit Vorliebe in neuerer Zeit sogenannte „Folienlichtfilter“ oder „Gelatinefilmfilter“, welche auch die Fabrikanten von Bromsilberkollodien in den Handel bringen. Diese Folien sind farbige, von Spiegelglas abgezogene Gelatineblätter. Man klebt sie auf die Blende des Objektives mit Kanadabalsam auf. Es empfiehlt sich, in das Objektiv zwei nebeneinander gesteckte Blenden einzuführen, von denen die größte die farbige Folie trägt, während die kleinere Blende zu den verschiedenen Autotypieaufnahmen dient und keine Folie trägt. — Zur Herstellung von Folienfiltern für Kollodiumemulsion übergießt man eine bestens gereinigte Glasplatte von Format $24 \times 30$ cm zunächst mit Benzin, trägt nach dem Trocknen 2%iges Kollodium auf und übergießt die horizontalliegende trockene Platte nach

K. Broum (Lehrbuch d. Chemigraphie. 1924) mit folgender Farbgelatine:

Rotfilter: 20 ccm Gelatinelösung (1:10) und 59 ccm Rapidfilterrot von Höchst a. Main (1:140).

Grünfilter: 50 ccm Gelatinelösung (1:10) 59 ccm Rapidfiltergrünlösung I von Höchst a. Main (1:270), 4 ccm Neupatentblaulösung (1:88).

Violettfilter: 50 ccm Gelatinelösung (1:10), 8,5 ccm Filterviolett (1:88) 2,7 ccm Neupatentblau (1:88).

Gelbfilter: 50 ccm Gelatinelösung (1:10), 40 ccm Rapidgelbfilterlösung (1:100).

Nach dem Trocknen der Schichte schneidet man sie am Rande mit einem scharfen Messer durch und zieht sie vom Glase ab. —

Sobald man diese sehr dünnen Filmfilter verwendet, kann man die Zahl der verwendeten Farbensensibilisatoren im Bromsilberkollodium ungemein vereinfachen.

Man findet das Auslangen mit zwei Farbstofflösungen für die Drei- und Vierfarbenphotographie. Zunächst benutzt man die bekannte Eosinsilberlösung, welcher man keine große Mengen Pikrinsäure zusetzt, sondern nur soviel, bis die Silbernitratammoniaklösung vollkommen neutralisiert ist und das Eosinsilber unter schwacher Trübung sich auszuscheiden beginnt. — Als Eosinfarbstoff erweist sich das Dijodfluoreszein als besonders günstig; auch wird Glyzerin zugesetzt. Die damit gefärbte Emulsion wird ohne Waschen verwendet; sie dient ohne Lichtfilter zur Herstellung von Rasternegativen (schwarzweiß) zu orthochromatischen Rasteraufnahmen für Schwarzweißreproduktion; sie wird hinter Violettfilter zur Herstellung der Gelbdruckplatte, hinter Grünfilter zur Herstellung der Rotdruckplatte im Dreifarbendruck verwendet. — Der zweite Sensibilisator für die Herstellung der Blaudruckplatte ist Pinazyanol mit dem angegebenen Orangerotfilter.

Das Gelbfilter wird im Bedarfsfalle für die Schwarzdruckplatte bei Verwendung von Eosinsilber benutzt (vergl. S. 301).

### Flüssigkeits-Lichtfilter für Dreifarbenphotographie mit Kollodium-Emulsionen.

1. Violettfilter: 0,2 g Methylviolett in 1000 ccm Wasser.
2. Grünfilter:

| | |
|---|---|
| Neupatentblau B. (1:1000) . . . . . | 10 ccm, |
| Pikrinsäure (1:100) . . . . . | 30 „ |
| Wasser . . . . . | 85 „ |

3. Orangefilter: 2 g Naphtolorange (Orange II) in 500 ccm Wasser.

Die Filter 1 und 2 eignen sich z. B. für Emulsionen mit Dijodfluoreszeinsilber. — Das Filter 3 für Pinazyanolbromsilberkollodium.

## Das Exponieren der Kollodium-Emulsion.

Die verschiedenen Sensibilisatoren erteilen der Emulsion eine verschiedene Empfindlichkeit, und demgemäß ändert sich die Belichtungszeit.

So ist beispielsweise die Belichtungszeit für die rotempfindliche Pinazyanolemulsion = 1 bis 2, für die grünempfindliche Eosinsilberplatte = 1 ½—3, für die Pinachromplatte = 2—3 und für die Rohemulsion = 6—9; diese Zahlen sind jedoch nur allgemein orientierend.

Für das schwarze Teilnegativ (panchromatisch, resp. Rohemulsion) ist die Verwendung eines Lichtfilters unnötig; für das rote Teilnegativ (Eosin, resp. Pinazyanol) empfiehlt sich ein sehr hellgelbes Filter, wie es bei Filterküvetten mit ½ cm in einem Plattenabstand mit einer ½ %igen Kaliummonochromatlösung erhalten wird. Oder man schaltet vor den elektrischen Scheinwerfern zwei große Glasplatten ein, die mit Gelatine und Rapidfiltergelb der Höchster Farbwerke hellgelb gefärbt sind. Für das gelbe Teilnegativ mit Rohemulsion wird bei Verwendung von Küvetten eine Wasserfüllung benutzt, um den Fokus nicht zu ändern. Das blaue Teilnegativ mit Pinazyanol braucht ein helles Orangefilter; bei Verwendung von Pinachromblau oder Pinachromviolett kann man Gelbfilter vorschalten.

## Bestimmung der richtigen relativen Belichtungszeit bei Dreifarbenaufnahmen.

Die relativ richtige Belichtungszeit bei Dreifarbenaufnahmen ist von größter Wichtigkeit für die korrekte Durchführung von Dreifarbendrucken. Sehr gut und bequem eignet sich hierzu das Eder-Hechtsche Graukeilsensitometer (von Herlango in Wien III). Man legt in die Kassette der zur Aufnahme bestimmten Kamera die Graukeilplatte und dahinter (durch ein Kartonrähmchen von der Platte getrennt) die zu prüfende Platte für Rot-, Gelb-, Blau- und Schwarzdruck und belichtet jede mit für sie bestimmten Filtern auf ein weißes Blatt Papier, das mit dem im Betriebe verwendeten

Lichte beleuchtet ist. Man belichtet alle gleich lang und kann an den verschiedenen Sensitometeranzeigen ohne jede Schwierigkeit die dazugehörige äquivalente Belichtungszeit an der dem Sensitometer beigelegten Tabelle ablesen.

**Die Entwicklung von Autotypie-Negativen auf Bromsilberkollodium.**

Die Entwicklung kann bei kleineren Formaten in Schalen erfolgen, größere Platten werden aus freier Hand entwickelt, indem man den Entwickler reichlich darübergießt und dies 2—3 mal während der ganzen Entwicklungsdauer wiederholt. Das Negativ erscheint rasch etwa in 15 bis 20 Sekunden in den höchsten Lichtern und die Entwicklung ist in $1^1/_2$ bis 2 Minuten beendigt. Lang andauernde Entwicklung führt zu Schleier.

Die Entwickler für Raster- und Strichaufnahmen müssen besonders kräftig und klar arbeiten. Der von E. Albert in München eingeführte Hydrochinonentwickler hat sich bestens bewährt und wird auch von Sillib & Brückmann verwendet. Man stellt zunächst folgende Vorratslösungen getrennt her:

| | |
|---|---|
| A. destill. Wasser | 1000 ccm, |
| krist. Natriumsulfit | 400 g, |
| Pottasche (Kaliumkarbonat der Pharmakopoe) | 400 g, |
| B. 96%igen Alkohol | 100 ccm, |
| Hydrochinon | 25 g, |
| C. destill. Wasser | 100 ccm, |
| Bromammonium | 35 g. |

Der konzentrierte Hydrochinonentwickler wird zusammengesetzt aus

1000 ccm der Lösung A,
50 „ „ „ B,
50 „ „ „ C.

In vollgefüllten, gut verkorkten Flaschen 4 Wochen haltbar. Gebrauchsfertiger, verdünnter Hydrochinonentwickler:

1000 ccm gewöhnliches Wasser,
150 ccm konz. Entwickler.

Er hält sich nur einen Tag und muß im Sommer durch Kühlung, im Winter durch Erwärmen auf 16° C gebracht werden. —

Das Fixieren geschieht mittels des gewöhnlichen Bades von Fixiernatron.

### Das Klarätzen der Rasternegative.

Um jede Spur von Schleier zu entfernen und um die Rasterpunkte kleiner und präziser hervortreten zu lassen, bedient man sich des Farmerschen Abschwächers von folgender Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Fixiernatronlösung (1:5) . . . . . | 1 Vol., |
| rote Blutlaugensalzlösung (1:20) . . . . . | 1 Vol., |
| Wasser . . . . . | 10 Vol. |

Bei zu langer Einwirkung schwächt die Lösung stark ab. Man wäscht nachher bestens.

### Verstärkung der Raster- und Strich-Negative.

a) Das klargeätzte Rasternegativ wird vorsichtshalber mit 2%iger Salzsäure übergossen, gut gewaschen und dann mit der folgenden Bleiverstärkung (nach Eder und Tóth) behandelt, bis die Negative durch und durch gelbweiß geworden sind.

Die Bleiverstärkung besteht aus:

| | |
|---|---|
| Bleinitrat . . . . . | 50 g, |
| rotes Blutlaugensalz . . . . . | 50 g, |
| Wasser . . . . . | 1000 ccm |

werden zusammen gelöst und filtriert.

Das hierin verstärkte Negativ wird sodann abgewaschen, mit einer 2%igen Salzsäurelösung übergossen, nochmals gewaschen und erscheint dann reinweiß. Es wird dann mit 5 oder 10%iger reiner Schwefelnatriumlösung geschwärzt und wieder gewaschen. Anstatt der Schwärzung mit Schwefelnatrium, deren Ausdünstung unangenehm ist, kann bestens die Gelbfärbung mit einer 5%igen Kaliummonochromatlösung empfohlen werden, wie auf S. 121 genauer beschrieben ist.

E. Albert empfiehlt, sich ausschließlich der Bleiverstärkung zu bedienen: „Sie ist die schnellste und billigste, gibt die gesündesten Negative und die Albert-Auto-Emulsion ist von so tadelloser Punktbildung, daß ein Zugehen der Lichter nicht zu befürchten ist."

b) Man benutzt auch die klar- und kräftig wirkende Kupfersilberverstärkung.

Hierbei werden:

| | |
|---|---|
| Wasser . . . . . | 1000 ccm, |
| Bromkalium . . . . . | 20 g, |
| Kupfervitriol . . . . . | 25 g, |
| Salpetersäure . . . . . | 20 Tropfen |

gelöst und die Negative darinnen gebleicht. Die kurze Zeit gewaschenen Negative werden in einer 5%igen Silbernitratlösung geschwärzt (s. S. 122).

Die gewaschenen Negative werden durch Übergießen (Baden) mit einer Lösung von 1 g Jod und 2 g Jodkalium in 1000 ccm Wasser ganz in gelbes Jodsilber übergeführt. Hierauf erfolgt das Klarätzen und Zurückätzen der Rasterpunkte in einer sehr (!) verdünnten Lösung von Zyankalium. (Kontrolle mit der Lupe; betrachten auf dunklem Hintergrund.) Die so erhaltenen Negative werden mit einer 5- bis 10%igen Lösung von reinem Schwefelnatrium geschwärzt.

### Schützende Überzüge der fertigen Emulsions-Negative.

Die Bromsilberkollodiumschichten sind weniger leicht verletzlich als nasse Kollodiumplatten.

Trotzdem pflegt man sie meistens durch Übergießen mit einer Gummiarabikumlösung (1:30) oder einer warmen Gelatinelösung (ca. 1:20) (der Überschuß wird abfließen gelassen) zu schützen.

Besonderen Schutz gewähren Lacke. E. Albert gibt für Bromsilberkollodium speziell folgende Lackrezepte an:

Kaltlack:

1000 ccm Chloroform,
100 ccm Dammarharz,
10 ccm weißes Harz

werden gelöst und dann mit 500 ccm Äther aufgefüllt.

Filtrieren durch dünnes Papierfilter.

Der Lack wird auf das kalte Negativ aufgegossen und trocknet momentan.

Heiß-Lack:

1000 ccm Alkohol 96%ig,
40 g weißer Schellack,
30 g weißes Harz,
30 g Sandarak,
25 g venet. Terpentin.

Filtrieren durch dünnes Papierfilter.

Der Lack wird auf das gut erwärmte Negativ aufgegossen und nach dem Ablaufen über einer Flamme getrocknet.

SLUB
Wir führen Wissen.

### Herstellung von Halbtonnegativen nach Gemälden usw. (ohne Raster) für Heliogravüre, Pigmentdruck und andere Halbton-Verfahren.

Die Kollodiumemulsion gibt sehr gute und in Lichtern und Schatten richtig durchgezeichnete Halbtonbilder, die in manchen Belangen dem nassen Kollodiumverfahren und auch der Gelatineemulsion überlegen sind.

Man verwendet dieselben Farbensensibilisatoren wie für Rasternegative, aber entwickelt sie weicher oder benutzt auch wohl eine andere Rohemulsion. Es wurde schon früher erwähnt, daß sich Hübls Bromchloremulsion speziell für Halbtonbilder nach Gemälden eignet (nicht aber für Autotypie).

Recht gut zu orthochromatischen Halbtonaufnahmen eignet sich die Sensibilisierung mit kristallisiertem Eosin (S. 245 und 282) mit Silbernitrat-, Pikrin- und Glyzerinzusatz. Man kann auf der Drehscheibe im direkten Sonnenlichte bei 1 Minute Belichtungszeit prächtige Negative erhalten; ebenso bei elektrischem Bogenlicht. (Ohne Gelbscheibe vor dem Objektiv.)

Für Negative mit viel Rot oder Rotbraun empfehlen sich die panchromatische Pinachromemulsion oder die anderen früher (S. 240, 250 und 289) empfohlenen Farbstoffe.

Die sog. „Farbgüsse“, die vor der Belichtung auf die ungefärbte Rohemulsion gegossen werden (vgl. S. 251) bewähren sich für Halbtonnegative recht gut. Auch die Eosinsilberfarbgüsse eignen sich hierfür und zeichnen sich durch ihre Klarheit aus. Man kann auch das Eosin ohne Silberzusatz in der Emulsion lösen und vor der Belichtung in einem ganz schwachen Silberbad sensibilisieren.

Die zu Farbgüssen verwendeten Farbstoffe werden in 90proz. Alkohol gelöst und filtriert. Die Glasplatten werden zunächst mit dem Bromsilberkollodium übergossen, läßt sie etwa einige Minuten antrocknen und übergießt sie dann mit dem Farbüberguß. Dieser muß stets in fließender Bewegung gehalten werden (1 Min.), da sonst leicht Streifen entstehen. Den Farbguß läßt man an allen 4 Ecken ablaufen. Oder man badet in Porzellantassen. In jedem Falle werden die Platten 2—3 Min. unter einem Wasserstrahl abgewaschen und dann erst exponiert. — Solche Platten arbeiten weicher, ihre Gradation (ihr Gamma) ist geringer als bei den in der Masse gefärbten Kollodiumemulsionen.

Zum Entwickeln von Halbtonnegativen für Heliogravüren empfiehlt sich die Verwendung des Amidolentwicklers. Auf die Temperatur braucht hier nicht so sehr Rücksicht genommen zu werden,

wie bei dem Hydrochinonentwickler. Auch hat dieser Entwickler die angenehme Eigenschaft, daß er ohne jede Änderung der Rezeptur bei Verdünnung des Gebrauchsentwicklers wesentlich weicher arbeitet. Außerdem kann durch nachfolgende Manipulationen der Charakter des Negativs nach Wunsch noch wesentlich verändert werden.

Man stellt eine konz. Vorratslösung her:

Konz. Amidolentwickler:

| | |
|---|---|
| destill. Wasser . . . . . | 1000 ccm, |
| Natriumsulfit krist. . . . . | 250 g, |
| Bromkalium . . . . . | 20 g, |
| Amidol . . . . . | 5 g |

in vollgefüllten, gut verkorkten Flaschen 14 Tage haltbar. Vor dem Gebrauche wird der Entwickler verdünnt.

Gebrauchsfertiger verdünnter Amidolentwickler:

| | |
|---|---|
| konz. Amidolentwickler . . . | 1000 ccm, |
| Wasser . . . . . | 100 ccm. |

Durch weitere Verdünnung arbeitet der Entwickler weicher, Entwicklungszeit 2—2½ Minuten. — Nur einen Tag haltbar.

Übrigens kann auch Glyzin-Pottaschenentwickler für Halbtonnegative verwendet werden.

Sollte das Negativ schleirig oder überexponiert sein, so kann man es mit dem Farmerschen Abschwächer abschwächen. (Siehe S. 126 und 305.) Will man beim Abschwächen zu kräftige und zu harte Lichter mildern, so empfiehlt sich die bekannte Methode mit Persulfat.

E. Albert empfiehlt, die meist etwas verschieden in der Färbung ausfallenden Negative einheitlich grau zu färben, um ihre Kopierfähigkeit besser beurteilen zu können. Das Graufärben geschieht mittels einer Sublimatlösung aus 2000 ccm Wasser, 25 g Quecksilberchlorid, 25 g Kochsalz und 5 ccm Salzsäure. Die Wirkung der Lösung muß bis zur Rückseite des Negativs dringen. Nach genügendem Waschen wird mit einer Lösung von 1 Teil krist. Natriumsulfit in 10—20 Teilen Wasser grauschwarz gefärbt.

Die Graufärbung, die nicht als Verstärkung, sondern bei überlanger Anwendung der Natriumsulfitlösung sogar als Abschwächung der Lichter wirkt, hat den Vorteil, daß sich nach dem Trocknen das Negativ in seiner Dichtigkeit nicht mehr wesentlich verändert, somit im nassen Zustande vollkommen korrekt beurteilt

werden kann; außerdem beeinflußt sie günstig, namentlich im Schatten, die evtl. nachfolgende Verstärkung mit Metolsilberlösung. Bei der Ausführung der Metolsilberverstärkung empfiehlt es sich, um Streifenbildung zu vermeiden, zuerst einmal die Platte mit der Metollösung allein zu übergießen, den Überguß in ein Becherglas zurücklaufen zu lassen und dann erst je nach der gewünschten Deckkraft die Silberlösung beizufügen.

### Fehlerquellen beim Arbeiten mit farbenempfindlicher Bromsilber-Kollodium-Emulsion.

Eine gute Zusammenstellung der Fehlerquellen beim Arbeiten mit Kollodiumemulsion gibt E. Albert in seinen „Vorschriften und Rezepten 1921," die sich zunächst auf die Albertemulsion beziehen, aber auch für andere Emulsionen Gültigkeit haben; wir geben sie im nachstehenden wieder:

Schleier: Zu helles Dunkelkammerlicht, namentlich beim Abwaschen von rotempfindlichen Emulsionen. — Beim Abtropfen Rücken gegen Licht. — Ungenügende Kühlung der Emulsion vor und nach dem Anfärben mit den Sensitoren. Schlechte Chemikalien oder falsche Zusammenstellung des Entwicklers. (NB. Obachtgeben auf reine Qualität der Pottasche (Kalium carbonicum purum D. A. B. V.), eventuell zu viel Pottasche oder zu wenig Bromammonium.

Wischschleier: Schlechte Luft in der Dunkelkammer oder im Atelier. Eventuelle Ursache hiervon: Schwärzung mit Natriumsulfid. — Als Abhilfe wirkt bei den Sensi **SS** und **BB** ein Übergießen der abgewaschenen Platte mit einem Gemische von 1000 ccm destill. Wasser, 100 ccm Glyzerin und 25 g Gummiarabikum, auch empfiehlt sich Aufspritzen von etwas Eisessig in der Dunkelkammer.

Streifenbildung: A. Beim Gießen: Verschiedene Dichtigkeit der Emulsion in der Flasche. — Die zurückfließende Emulsion ist durch Verdunstung schwerer geworden. — Hier und da schütteln! — Wenn zu dick, mit 5 bis 10 % Äther verdünnen.

B. Bei der Entwicklung: Vorher Äther und Alkohol nicht gründlich genug aus der Emulsionsschicht herausgewaschen, daher wird Entwicklungsflüssigkeit streifenweise abgestoßen. — Nicht reichlich und nicht flott genug Entwickler aufgegossen.

C. Beim Metolverstärken: Wasser nicht lang genug abgetropft oder vergessen, zuerst Metol ohne Silberlösung aufzugießen.

Helle Punkte und Kometen: A. Vollkommen glasig: Meistens auf nicht sorgfältige Reinigung der Glasplatten und un-

genügendes Filtrieren des Gelatineuntergusses zurückzuführen. — Durch Verwendung von „Gelacoll“ zu vermeiden.

B. Halb durchsichtig: Kommen nur vor bei mit **SS** und **BB** angefärbten Emulsionen und werden vermieden durch sehr langes Abwaschen vor der Exposition. Bei Anwendung von **SS** und **BB** als Sensi-Guß tritt der Fehler überhaupt nicht auf.

Schwarze Punkte und Kometen: Kommen bei den Sensitoren überhaupt nicht vor, vorausgesetzt, daß nicht mit dem alten, nassen Silberverfahren in der gleichen Dunkelkammer und mit derselben Kamera und Kassette gearbeitet wird.

Flecken vom Rande her: Ursache: Fixiernatron an den Händen. Jedesmal nach dem Fixiernatron Hände mit Seife waschen!

Grauschwärzung nicht schön grau: Zu altes und daher verdorbenes Natriumsulfit.

Bei Übergüssen positive Netzerscheinung: Kommt von zu langem Antrocknenlassen der Emulsion vor Aufgießen des Farbgusses.

Mangel an Kraft: Schlechter Entwickler, zu wenig oder verdorbenes Hydrochinon. — Ungenügendes Aufschütteln der Emulsion. — Die Emulsionsflasche muß einmal am Tage zu Beginn der Arbeit gründlich aufgeschüttelt werden, so daß sich keinerlei Satz am Boden der Flasche befindet.

---

## FÜNFZIGSTES KAPITEL.

# BROMSILBERKOLLODIUM AUF PAPIER ZUR HERSTELLUNG VON FILMNEGATIVEN.

Es ist historisch interessant, daß man zu einer Zeit, in der man die modernen Filme mit Bromsilbergelatine noch nicht kannte und alles Heil in der Verbesserung der Kollodiumtrockenplatte erblickte, schon Filme samt Rollkassetten herstellte.

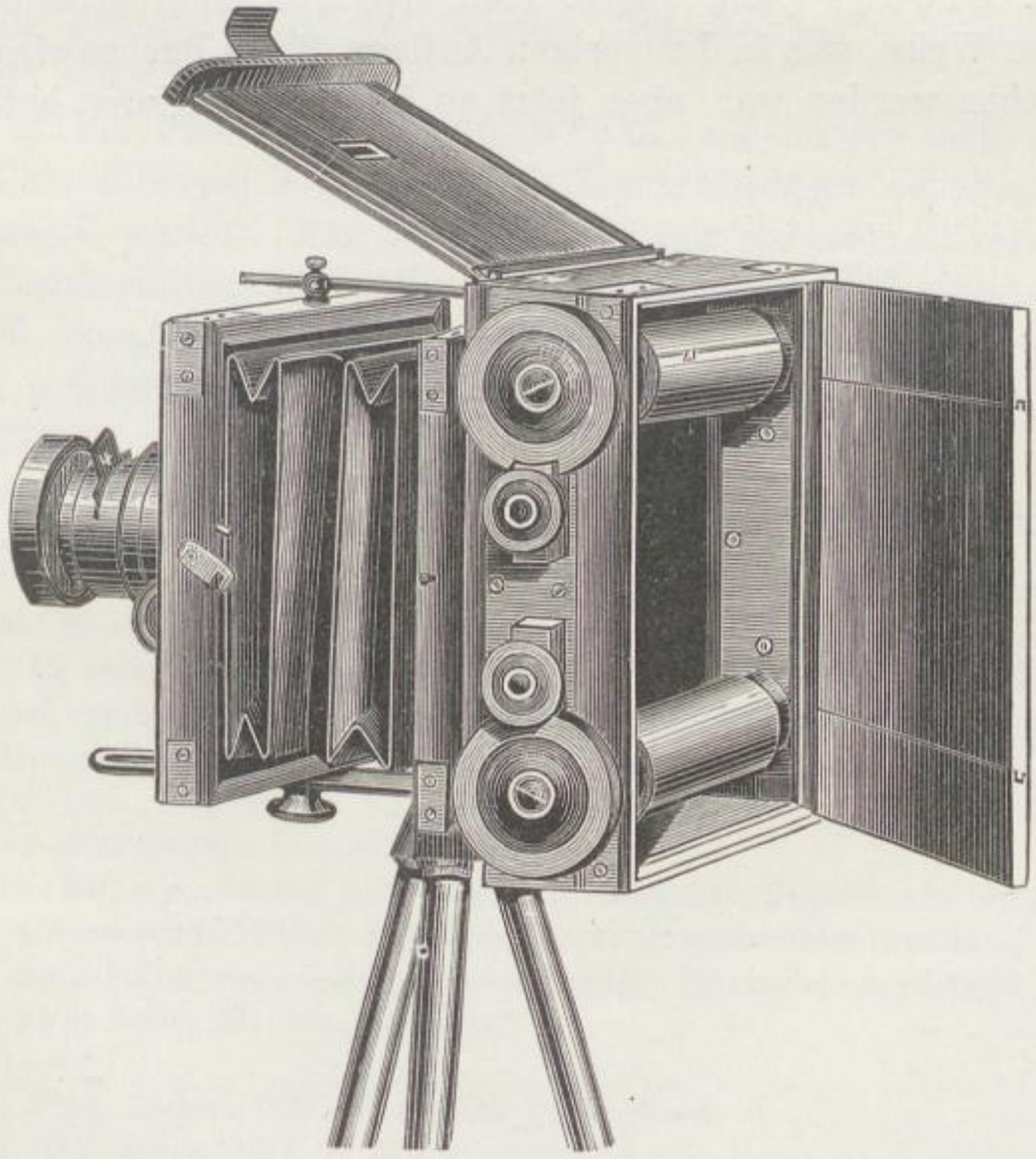

Abb. 69. Warnerkes Rollkassette.

Der in England lebende Russe Warnerke realisierte im Jahre 1875 (Phot. News. 1875, Nr. 876 und 877; Phot. Korresp. 1875. S. 184) die Idee der Herstellung von Kollodiumemulsionshäuten auf Kreidepapier (gelatiniertes Papier), die er in Form von trockenen Bromsilberkollodiumschichten in Rollkassetten zur Belichtung brachte. Er benutzte eine Unterschichte von mehreren Kollodium- und Benzinkautschukschichten, auf die er sein Bromsilberkollodium auftrug; mitunter verstärkte er die Kollodiumkautschukhaut durch eine Gelatineschichte. Die Negativschichte wurde dann vom Papier abgezogen und diese Filme kopiert. Abb. 69 zeigt die Warnerkesche Rollkassette, in welcher man ohne weiteres das Urmodell der modernen Kodak- und anderer Filmkassetten erkennt. Hierin haben wir den Ausgangspunkt der gegenwärtigen Photographie mit Rollfilmen und Gelatineemulsion zu erkennen.

Auch Fabre in seinem Buche „La Photogr. sur plaque sèche“, 1880, ferner Abney (Phot. News, 1878, S. 91; Phot. Mitt. Bd. 15. S. 164), Brooks (Brit. Journ. Phot. 1871, S. 223) arbeiteten in ähnlicher Weise, was in der vorigen Auflage dieses Buches eingehend beschrieben worden war, aber jetzt an Interesse verloren hat.

## EINUNDFÜNFZIGSTES KAPITEL.

# CHLORSILBER-KOLLODIUM MIT CHEMISCHER ENTWICKLUNG.

Das Chlorsilber mit chemischer Entwicklung besitzt eine verhältnismäßig geringe Empfindlichkeit und kann nicht mit dem Bromsilber im Negativprozeß konkurrieren.

Die eigentliche Domäne des Chlorsilberkollodiums ist das „Auskopierverfahren," das vom Zelloidinpapier bekannt ist und im Band IV, 3. Teil dieses „Handbuches" ausführlich behandelt wurde.

Für die chemische Entwicklung eignen sich insbesondere Chlorsilberemulsionen, die mit überschüssigem löslichem Chlorid hergestellt wurden. Man verwendet sie nur zur Diapositiverzeugung. Chlorbromemulsionen werden allerdings auch im Negativprozeß mit Vorteil benutzt, aber dann dominiert der Bromsilbergehalt mit seiner größeren Empfindlichkeit, was bereits im früheren Kapitel beschrieben wurde.

Die Experimentatoren vor 50 Jahren hatten mit der chemischen Entwicklung von Chlorsilber-Kollodium wenig Glück.

Russel, der Entdecker der chemischen Entwicklung des latenten Lichtbildes auf Bromsilber untersuchte zwar auch das Chlorsilber, jedoch ohne günstigen Erfolg. Er schreibt [1]): „Chlorsilber-Kollodium mit alkalischem Entwickler (Pyrogallol) gab ein Bild, welches rasch verschleierte"; fügt aber selbst hinzu, daß er das Chlorsilber noch nicht recht zu behandeln wisse.

Sutton, welcher die Versuche wiederholte [2]), konnte auf Chlorsilber nicht eine Spur eines latenten Lichtbildes erhalten.

Berkeley, welcher sich später mit demselben Gegenstande beschäftigte [3]), erhielt, wie aus seinen Notizen hervorgeht, keine entscheidenden Resultate, was seinen Grund darin haben mag, daß er mit alkalischem Pyrogallol entwickelte, und demzufolge nicht weiter als Russel kam.

---

1) Phot. Archiv. 1867. S. 41; aus Phot. News.
2) Brit. Journ. 1871. S. 379.
3) Brit. Journ. 1877. S. 202. Phot. News. 1880. S. 233.

Die ersten genauen Untersuchungen über das Verhalten von Chlorsilberkollodium und Chlorsilbergelatine machten J. M. Eder und G. Pizzighelli in Wien und publizierten die Resultate im Januar 1881 in den Sitzungsberichten der Akademie der Wissenschaften in Wien (II. Abt. Januarheft 1881); erweitert erschienen diese Untersuchungen in der Broschüre: „Die Photographie mit Chlorsilber und chemischer Entwicklung“ von Eder und Pizzighelli (Wien 1881).

Die Photographie mittels Chlorsilberkollodium und chemischer Entwicklung des Bildes hatte bis dahin fast keine Anwendung gefunden, während Chlorsilbergelatine vielfach zu Transparentpositiven und Papierbildern benutzt wurde. Trotzdem verdient dieser Kollodiumprozeß alle Beachtung.

Chlorsilberkollodiumemulsion kann mit überschüssigem Silbernitrat oder mit überschüssigem löslichen Chlorid dargestellt werden. In ersterem Falle schwärzt es sich schneller am Tageslicht und gibt auch mit Anwendung von Entwicklungsflüssigkeiten rascher ein Bild (neigt jedoch mehr zu Schleiern). Wird das mit überschüssigem löslichen Chlorid dargestellte Chlorsilberkollodium mit Tannin, Gallussäure, Morphinazetat usw. behandelt[1]), so steigt seine Empfindlichkeit bedeutend; diese Art von Emulsion ist leichter als die mit Silbernitratüberschuß zu behandeln.

Die Entwickler für Chlorsilber dürfen nicht so starke Reduktionsmittel sein, als jene für Bromsilber. Es wirkt z. B. schon Pyrogallollösung für sich allein als Hervorrufer, Pyrogallol und Natriumsulfit (weches bei Bromsilber zu schwach reduzierend wirkt) entwickelt das Bild schon kräftig. Größere Empfindlichkeit als die genannten geben Ferrozitrat oder Hydrochinon und Ammoniumkarbonat. — Stärkere alkalische Entwickler usw., die für Bromsilber geeignet sind, können nur mit einem großen Zusatz von löslichem Bromid verwendet werden.

Als chemische Entwickler für Chlorsilberkollodium sind ferner mehr oder weniger gut wirksam: Hämatoxylin und Ammoniumkarbonat, Gallussäure oder Tannin und Ammoniak, essigsaures, bernsteinsaures Eisenoxydul und weinsaures Eisenoxydulammoniak.

---

1) Diese Substanzen wurden entweder unmittelbar der gelösten Kollodiumemulsion zugesetzt, oder die Platten wurden mit der reinen Emulsion überzogen und nach dem Erstarren der Schicht in Lösungen derselben gebadet. Die letzterwähnte Methode gab im allgemeinen bessere Resultate.

SLUB Dresden

SLUB Wir führen Wissen.

Die physikalisch entwickelnde Wirkung von Gallussäure oder Pyrogallol und Silbernitrat gehört in ein anderes Gebiet.

Als gute Vorschrift, Kollodiumemulsion mit überschüssigem löslichen Chlorid herzustellen, empfiehlt Eder folgende: 4 g kristallisiertes Chlormagnesium (oder eine entsprechende Menge Chlorlithium oder Chlorkalzium) werden mit 20 ccm Alkohol in einer Reibschale angerieben und dann 50 ccm 2 prozentiges Rohkollodium (und evtl. 30 ccm Äther, sobald die Mischung schleimig wird) zugesetzt; schließlich fügt man 5 bis 15 Tropfen Königswasser zu[1]). Andererseits löst man 4 g Silbernitrat in 3 ccm heißem Wasser, fügt 20 bis 30 ccm warmen Alkohol und dann 50 ccm 2 prozentiges Rohkollodium zu. Das Chlorkollodium wird unter Schütteln allmählich in das Silberkollodium gegossen. Man läßt einen Tag unter mehrmaligem Schütteln stehen und fällt mit Wasser, wie auf Seite 270 bei Bromsilberkollodium angegeben ist.

Die gewaschene und getrocknete Emulsion wird in Ätheralkohol im Verhältnis von 5 g pro 100 ccm gelöst und durch Baumwolle filtriert, oder man verfährt, wie auf S. 279 angegeben ist (Verdrängen des Wassers mit Alkohol).

Diese Emulsion wird auf albuminierte Platten aufgegossen; nach dem Erstarren der Schicht taucht man in ein Bad von Albumin (s. S. 184) oder Tannin (s. S. 186) oder Pyrogallol (s. S. 318) usw.

Zur Entwicklung dieser Platten dient der Ferrozitratentwickler, den man durch Mischen von Ammoniumzitrat und Eisenvitriol herstellt.

Der Ferrozitrat-Entwickler wird nach Eder folgendermaßen hergestellt:

1. Bereitung der Ammoniumzitratlösung. In einer geräumigen Porzellanschale werden in der Wärme 600 g Zitronensäure in 2 Liter Wasser gelöst.

Diese Lösung wird mit Ammoniak neutralisiert, oder ganz schwach alkalisch gemacht (hierzu sind ungefähr 300 ccm Ätzammoniak notwendig, welches Quantum jedoch mit der Konzentration desselben schwankt). Wurde durch Unvorsichtigkeit zuviel Ammoniak zugesetzt, so daß die Lösung sehr stark alkalisch reagiert, so erhitzt man dieselbe so lange, bis das überflüssige Ammoniak ent-

---

1) Ersetzt man das Königswasser durch Zitronensäure, so wird die Emulsion empfindlicher und schleierlos. — Man kann auch mit Essigsäure arbeiten, und reine Chlorsilberemulsion nach Art der Chlorbromemulsion von Seite 272 mit großem Erfolge herstellen.

wichen und die Flüssigkeit (nicht aber die Dämpfe, welche von der Flüssigkeit aufsteigen!!) neutral reagiert. Die Lösung enthält jetzt das neutrale zitronensaure Ammoniak.

Hierauf werden 400 g Zitronensäure zugesetzt und zur erkalteten Flüssigkeit so viel Wasser hinzugefügt, bis das schließliche Volumen der Flüssigkeit 1 Liter beträgt. (Hierzu werden zirka 400 ccm Wasser notwendig sein.)

Die Flüssigkeit enthält jetzt etwas mehr Zitronensäure, als zur Bildung von Biammoniumzitrat (anderthalbfach zitronensaures Ammon) notwendig ist. Sie ist als Normallösung zu betrachten, und kann nicht nachdrücklich genug hervorgehoben werden, daß willkürliche Veränderungen der Vorschrift das Gelingen unseres Prozesses gänzlich in Frage stellen.

Diese Lösung wird in Vorrat hergestellt und hält sich auch ohne weitere Vorsichtsmaßregeln in geschlossenen Flaschen unbegrenzt lange.

Bei großer Wärme kann es zuweilen vorkommen, daß sich die Oberfläche der Flüssigkeit mit einem weißen Schimmel bedeckt, welcher aber der Qualität des Entwicklers durchaus nicht schadet; übrigens kann die Schimmelbildung durch Zusatz von ein wenig verdünnter Karbolsäure verhindert werden.

2. Darstellung der Eisenvitriollösung. Es werden 100 g Eisenvitriol in 300 ccm Wasser gelöst und, um die Ausscheidung von basischem Ferrisulfat zu vermeiden, vorsichtshalber 2 bis 4 Tropfen Schwefelsäure hinzugefügt. Diese Lösung muß in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden, wenn sie nicht durch Oxydation verderben soll.

Kurz vor dem Gebrauche werden die Lösungen, deren Darstellung oben angegeben wurde, in folgendem Verhältnis gemischt und zwar:

90 ccm Ammoniumzitrat,
30 „ Eisenvitriol und
6 „ Chlornatriumlösung (1:30).

Das Gemisch erscheint vollständig klar und setzt unter keinen Umständen irgend einen Niederschlag ab. Dies geschieht auch dann nicht, wenn unrichtige Mischungsverhältnisse eingehalten werden, in welchem Falle bei dem für Bromsilber bestimmten Eisenoxalatentwickler eine Trübung oder ein bedeutender Eisensalzniederschlag entstehen würde. Die Farbe des Zitratentwicklers ist in

frischem Zustande hellgrün und wird bei Luftzutritt mit der Zeit dunkler.

Der Hydrochinonentwickler gibt mehr rötliche Bilder.

Das Hydrochinon zersetzt sich in wässeriger Lösung (namentlich bei Luftzutritt) schon nach wenigen Tagen sehr stark und verliert seine Wirksamkeit; eine Lösung von Hydrochinon in Alkohol von 90 Prozent bleibt aber monatelang unverändert, und deshalb empfehlen wir die Herstellung einer alkoholischen Vorratslösung, und zwar: 10 g Hydrochinon in 200 ccm Alkohol.

Für den Hydrochinonentwickler kann folgende Vorschrift mit Vorteil verwendet werden:

| | |
|---|---|
| Wasser . . . . . | 100—500 Vol. |
| Alkoholische Hydrochinonlösung (1:20) . | 4 „ |
| Chlornatriumlösung (1:30) . . . . . | 12 „ |
| Lösung von kohlensaurem Ammoniak (1:30) | 20 „ |

Dieser Entwickler entwickelt langsamer als der vorige, weshalb die Belichtungszeit erheblich und zwar 3- bis 4mal verlängert werden muß.

In Anlehnung an Eder und Pizzighelli stellt Abney Chlorsilberkollodium mit überschüssigem löslichem Chlorid und chemischer Entwicklung in folgender Weise her[1]): Man löst 20 Teile Chlorkalzium in 240 Teilen warmem Alkohol (d = 0,805), fügt 5 Teile Pyroxylin und 240 Teile Äther zu. Andererseits löst man 50 Teile Silbernitrat in möglichst wenig Wasser, fügt 480 Teile heißen Alkohol und hierauf 10 Teile Pyroxylin und 480 Teile Äther zu. Man gießt nun unter Schütteln das Chlorkollodium in das Silberkollodium. Man fällt mit Wasser, wäscht und trocknet und löst wieder in Alkoholäther auf, kann aber auch die Waschung unterlassen, wenn man jede einzelne Platte wäscht und mit Präservativ übergießt.

Als Entwickler dient Zitrooxalat (nämlich 25 Teile Ferrooxalat, ein gelbes Pulver, in der Wärme gelöst in 100 Teilen zitronensaurem Kali und 480 Teilen Wasser; nach dem Erkalten in verschlossenen Flaschen ziemlich lange haltbar). — Diese Emulsion gibt meistens Schleier, welcher nach Zusatz von einigen Tropfen alkoholischer 4prozentiger Kupferchloridlösung pro 100 ccm Emulsion verschwindet.

---

1) Phot. News. 1881. S. 499; im Phot. Archiv. 1881. S. 255 ohne Angabe des Autors und mit entstellenden Druckfehlern abgedruckt.

Die mit diesem Chlorsilberkollodium überzogenen Platten werden in einer Lösung von $^1/_2$ g Pyrogallol, 250 ccm Bier und einigen Gramm Zucker gebadet (vgl. diese Operation S. 184). Man trocknet dann. Die Platten kommen an Empfindlichkeit solchen mit Bromsilberkollodium nahe. — Die Farbe des Bildes ist schön schwarz und zu Kollodiumtransparentbildern (Abziehbilder) geeignet. Wenn ein lebhafterer Ton gewünscht wird, so behandelt Abney mit 10 Teilen salpetersaurem Uranoxyd, 10 Teilen Ferrizyankalium, 500 Teilen Wasser und $^1/_2$ Teil Goldchlorid.

Die Bilder können auch mit Hydrochinon und kohlensaurem Ammoniak entwickelt werden.

Entwicklung von schwach kopierten Bildern auf Chlorsilberkollodium, welches mit überschüssigem Silbernitrat präpariert und eigentlich zum Auskopieren bestimmt ist.

Es ist seit langer Zeit bekannt, daß schwach kopierte Bilder auf Chlorsilberpapier sich mittels gewisser Entwicklersubstanzen weiter entwickeln lassen. Man kann kopieren bis das Bild etwa zu ein Viertel oder zur Hälfte auskopiert ist und die Lichter schon am Papiere sichtbar sind.

Die ersten eingehenden Versuche über die Entwicklung von Lichteindrücken auf Chlorsilber überhaupt, stellte W. G. Miers im August 1857 an. Er arbeitete mit Papieren, welche er mit organischen Salzen oder anderen Substanzen und etwas Chlorammonium imprägnierte, in Silbernitratlösung badete, trocknete und unter einem Negativ einige Sekunden belichtete; dann wurden verschiedene Entwickler versucht.

Wurde das Papier mit einer ammoniakalischen Guajaklösung, welcher etwas Traubenzucker und Salmiak beigegeben war, präpariert, so reduzierte Eisenvitriol an den belichteten Partien intensiv schwarzes, an den unbelichteten aber weißes metallisches Silber. Pyrogallol schwärzte alles. Gallussäure aber reduzierte nur an den belichteten Stellen das Bild.

Das Guajac konnte Miers bei seinen Versuchen mit ähnlichem Erfolg durch das Azetat, Zitrat, Tartrat, Oxalat, Benzoat, Sukzinat und Formiat des Ammoniums ersetzen.

Ein mit wässeriger, Chlorid enthaltender Gelatine überzogenes Papier, mit Silbernitrat gebadet, gab mit Gallus-Entwicklung ein rotes Bild. Als der Gallussäure-Lösung etwas essigsaures Ammo-

niak (neutrales) zugesetzt worden war, entwickelte sich das Bild schwarz.

Von den verschiedenen Chloriden hatten bei Miers Versuchen nicht alle den gleichen Effekt; Chlorammonium, Chlornatrium, Chlorbarium verhielten sich ziemlich ähnlich, andere aber (z. B. Quecksilberchlorid) nicht. Es war aber auch nicht gleichgiltig, ob das Bild mit Gallussäure und Ammoniumazetat oder einem anderen Azetat (z. B. Zinkazetat) entwickelt wurde; das Ammoniumsalz wirkt am energischesten.

Das Resultat der Versuche wurde sehr beeinflußt durch die bei der Präparation des Papieres verwendete organische Säure und deren Quantität, durch die Expositionszeit, durch die Natur des Bindemittels (Kleister, Gelatine, Albumin, Kollodium usw.). Auch ein Säurezusatz (z. B. Essigsäure) im Gallusentwickler war von auffallender Wirkung. Die Bilder wurden mehr rot als mit reiner Gallussäure-Lösung, Gallussäure mit ameisensaurem Ammoniak oder mit guajaksaurem Ammoniak reduziert auch das nicht belichtete Silber, aber mit weißer Farbe; die Salze der Essigsäure, Zitronensäure zum Gallusentwickler gesetzt, veranlaßten gar keine Wirkung auf das unbelichtete Chlorsilber.

Zusatz von Jodsilber wirkt nach Miers verzögernd. Diese Arbeit Miers hat wohl keinen unmittelbaren Bezug auf die „chemische Entwicklung“ des Lichtbildes. Bei den betreffenden Versuchen wirkte das im Überschuß vorhandene Silbernitrat im Verein mit der Gallussäure als „physikalischer Entwickler“; die neutrale Gallussäure reduziert nämlich Chlorsilber gar nicht, auch nicht belichtetes, und wenn Miers von einer Reduktion des Chlorsilbers spricht, so ist dies irrtümlich, denn die Ausscheidung von reduziertem Silber rührt (vielleicht die Gallusentwicklung mit ammoniakalischer Guajaklösung ausgenommen) von zersetztem Silbernitrat her.

Die neueren Arbeiten und Methoden zur Entwicklung schwach ankopierter Chlorsilberauskopierpapiere, wie Zelloidinpapier, Aristopapier usw. sind im dritten Teil des IV. Bandes dieses Werkes (bearbeitet von Dr. F. Wentzel, 1927) ausführlich beschrieben.

---

SLUB
Wir führen Wissen.

# NAMENSVERZEICHNIS.

(Ziffern b deuten S itenzahlen )


**A.**

Abney 43. 63. 85. 87. 122. 139. 140. 197. 232. 236. 237. 293. 312. 317. 318.
Aitken 53.
Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (Agfa) 20. 256. 258.
Albert, A. 155.
—, E. 155. 184. 201. 202. 229. 246. 248. 249, 250. 251. 264. 265. 266. 268. 280. 282. 283. 286. 287. 295. 304. 305. 306. 308. 309.
Andres 130.
Angerer 152.
—, Viktor 49.
Anreiter 147.
Archer, Fanny 6.
—, Fred Scott 5. 6. 101. 104. 107. 114. 115. 154. 171. 183.
Atkinson 178.
Audra 205.
Ayres 142.

**B.**

Babo 51.
Bachrich 148. 167.
Badische Anilin- und Sodafabrik 249.
Bank 210. 231.
Banks 216.
Barard 30.
Baratti 102
Bardwell 104.
Bardy 18. 19. 201. 205.
Barie 52.
Barker 102.
Barreswil 43. 112. 114. 135. 168. 170.
Baudin 4.
Bayer, Farbwerke 248. 253. 256. 258.
Beasley 64.
Becquerel 191. 258.
Bégelow 4.
Belitzki 17. 24. 38. 51. 76. 112. 139.
Bell 143.
Bellic 78.
Bellini 198.
Belloc 6. 43. 52. 58. 60. 167. 168. 170.
Berkeley 18. 313.
Berry 51. 54. 77. 123. 124.
Bertsch 75. 101. 114. 170. 171.
Bevan 159.
Beyersdorff 124.
Bienert 104.
Bier 83.
Bigelow 138.
Bingham 6. 38. 43. 47. 55. 104.
Black 74.
Blanchard 107. 117.
Blanch're 83. 154.
Blanquart-Evrard 37. 55.
Blei 4.
Bockelt 165.
Boivin 76. 230.
Bold 6. 169.
Bollmann 38. 43.
Bolton 8. 198. 199. 200. 201. 215. 231.
Bonjeon 4.
Borland 84.
Böttger 3. 136.
Bottone 100. 104.
Braconnot 3.
Brancher 11.
Braun, A. 193.
Brebisson 43. 48. 51. 52. 170. 171.
Bride 170.
Brooks 312.
Broum 68. 302.
Brun 172.
Buckler 115.
Bühler 61.
Burger 292.
Burgeß 169. 170.
Buyron 199.

**C.**

Caron 167.
Cassagne 167.
Cassella 254. 258.
Caterson 178.
Celis 58.
Chapelle 172.
Chardon 197. 200. 221. 222. 226. 230.
Chermside 98.
Cherrill 103.
Chevalier 43.
Clarke 124.
Claudet 105.
Clemons 58.
Cocco 58.
Constant 185. 188.
Cooper 53. 64. 102. 137. 216.
Couillard 51.
Crookes 26. 58. 86. 87. 184.
Cros 192. 258.
Cross 159.

D.

Dahl 258.
Dallas 151.
Davanne 43. 103. 105. 112. 114. 135. 168.
Dawson 165.
Dean 173.
Delezenne 62.
Demichel 165.
Desprats 7. 37. 42. 184.
Diamond 101. 140.
Dietz 34.
Dingler 6. 7. 154. 172.
Disdéri 43. 75. 167.
Dixon 198.
Domonte 4. 29.
Donny 115.
Doyle 64.
Draper 51. 124. 292.
Duboscq 7. 184.
Duchochois 124.
Ducos du Hauron 184. 191. 258.
Dunmore 104.
Dutkiewicz 149.

E.

Eastman Kodak Co. 11. 33. 165.
Eder 9. 11. 13. 14. 16. 17. 19. 20. 21. 24. 25. 27. 30. 38. 44. 48. 49. 50. 51. 52. 16. 64. 66. 68. 74. 81. 82. 95. 97. 99. 100. 102. 108. 110. 119. 120. 121. 122. 124. 135. 137. 140. 142. 153. 157. 159. 163. 164. 165. 178. 183. 184. 192. 193. 197. 201. 202. 204. 206. 207. 208. 215. 219. 223. 226. 227. 229. 231. 232. 233. 234. 235. 237. 238. 241. 242. 243. 244. 245. 246. 249. 250. 253. 254. 256. 257. 258. 261. 263. 265. 266. 268. 272. 285. 288. 290. 291. 293. 294. 305. 314. 315. 317.
Eder-Hecht 288. 303.
Edwards 103. 118.
Eich 103.
Elliot 7. 26. 35. 74.
Emerson 173.
England 98. 149.
Enjolras 231.
Enno 130.
Eppel 143.
Erdmann 159.
Estabrooke 172. 174.

F.

Fabre 103. 197. 199. 312.
Farben-Industrie-A.-G. 254.
Farbwerke vorm. Meister Lucius Brüning, siehe Höchster Farbwerke.
— Mühlheim 258.
Farmer 126. 210. 305. 308.
Feierabendt 85.
Ferrier 187.
Fink 265.
Fitzgibbon 104.
Fleury-Hermagis 74.
Flükkiger 130.
Fothergill 185. 186. 188.
Frary 163.
Fry 6.

G.

Gaedicke 207.
Gage 173.
Gaillard 152.
Garneri 160.
Gatehouse 76.
Gaudin 4. 8. 24. 37. 38. 47. 52. 58. 63. 74. 76. 86. 87. 97. 100. 101. 172. 197. 198.
Gagetty 171.
Geigy 258.
Gertinger 49.
Geymet 152. 154.
Girard 105. 165.
Girod 86. 171.
Glover 6. 169.
Gmelin 4.
Gobert 154.
Godard 24. 43. 98. 170. 171.
Godinus 102.
Gough 15. 215. 216.
Grasshoff 130. 138. 139. 142.
Gray, Le 4. 5. 24. 37. 43. 47. 51. 52. 58. 73. 79. 98. 101. 112. 115. 123. 124. 154. 170. 171.
Greff Dyestuffs Ltd. 257.
Grice, Le 58.
Griswold 173.
Großmann 48. 49.
Guibert 4.
Gulliver 93. 103.

H.

Hackmann 36. 149.
Hadow 19.
Halleur 57.
Hanfstaengl 129. 193.
Hanke 130.
Hardwich 14. 15. 17. 19. 21. 22. 26. 37. 43. 51. 57. 58. 76. 79. 100. 104. 170. 171. 186. 197.
Harris 104.
Harrison 103.
Hauff 106.
Haugk 143. 146. 148. 149.
Hedden 173.
Heeren 4.
Heese 45.
Heichen 51.
Heid 53.
Heighway 63. 68. 131. 172. 174.
Heinlein 43. 170.
Heise 261.
Henderson 77. 100.
Herlango 288.
Higley 165.
Hillmann 18.
Höchster Farbwerke 244. 249. 250. 252. 253. 254. 255. 256. 298. 302.

Holliday 257. 258.
Hommel 143.
Homolatsch 29.
Horn 6. 7. 8. 147. 158. 167. 169. 171. 172.
Hornig 136.
Hübl 108. 109. 197. 202. 213. 215. 216. 217. 223. 224. 226. 227. 241. 245. 248. 268. 275. 276. 277. 281. 283. 285. 288. 289. 290. 307.
Hudson 102.
Hughes 43. 102. 103. 104. 127. 146. 147.
Humphrey 43. 169. 170. 173.
Hunt 14. 55. 101. 159.
Husnik 155.

J.

Jacobson 84.
Jagerspacher 148.
Jandaurek 143.
Janssen 139. 143.
Jastrzembski 114.
Jennings 293.
John 3.
Johnson 84.
Jonas 19. 202. 206. 213. 224. 226. 227. 268. 269. 280. 282. 284. 285.
Jones 172.
Joy 61.

K.

Kaiser 103. 104.
Karmarsch 4.
Kayser 261.
Keith 52.
Kilburn 138. 140.
Kingsley 51.
Kleffel 7. 35. 37. 40. 42. 43. 68. 72. 80. 96. 174.
Klimsch 71. 229.
Klinger 124.
Kloen 172.
Knop 4.
Köhnke 51.
König E. 256.
Krause 170.
Kreutzer 6. 7. 14. 15. 154. 159. 160. 167. 172. 173. 187.
Kroh 102.
Krone 102. 158.
Krüger 29. 35. 43. 98. 100. 104. 136. 176.

L.

Laborde 47. 48. 51. 54. 55. 58. 105.
Lafollye 199.
Laurenty 149.
Law 63. 103. 184.
Lea 14. 18. 58. 59. 103. 104. 115. 120. 124. 127. 199. 200. 204. 212. 215. 216. 220. 224. 230. 291. 292.
Leachmann 124.
Leborgne 170.
Legros 43. 101.
Lehmann H. 236.
Lemling 35.
Leonhard 254.
Lespiault 115.
Liébert 43. 51. 87. 138.
Liebig 261.
Liesegang 7. 26. 35. 43. 49. 50. 52. 58. 76. 102. 155. 167. 168. 176. 170. 105. 149. 174. 197.
Lindner 57. 143.
Lippmann 184.
Llewelyn 87.
Löcherer 170.
Loescher 68.
Lohse 161. 257.
Luckhardt 139. 147.
Luke 64.
Lumiére 119. 253.
Lüppo-Cramer 204. 229. 231. 276. 291.
Lyte 7. 26. 47. 58. 105. 115. 124.

M.

Mabley 168.
Mackinlay 102.
Mailand 136.
Mainkur 254.
Mallmann 202. 275.
Mann 24.
Mariot 37. 58. 101.
Marlow 265.
Martin Ad. 24. 37. 38. 43. 55. 101. 159. 168.
Matteoschat 35.
Mayall 51. 184.
Mayer 135.
Mazac 38.
Melhuish 140.
Minard 4. 29.
Meynard 4.
Meynier 48. 112.
Miers 318. 319.
Miethe 248. 250. 253.
Millet 6.
Millon 4.
Moitessier 8. 167. 168.
Monckhoven 5. 15. 29. 35. 36. 43. 48. 51. 61. 74. 96. 97. 102. 126. 138. 139. 140. 158. 159. 172. 174.
Monpillard 164.
Monshat 231.
Montalti 172.
Montizon 58. 107.
Morgan 167. 168.
Mudd 178.
Muspratt 130.
Myalls 170.

N.

Namias 128.
Neff 173.
Newton 200. 220. 221. 222. 231.
Nicholas 99.
Nicol 18.
Noël 97.
Norris 8. 154. 186. 188. 232.

**O.**

Obernetter 8. 127. 157. 158. 159. 186.
Ochs 139.
Oechselhäuser 62.
Ommeganck 119.
Orma 158.
Otto 3.

**P.**

Parr 53.
Pascalis 52.
Paschen 161.
Paul 115.
Payen 4.
Pelouze 3. 4. 26.
Petsch 68.
Pettenkofer 147.
Phips 199.
Piard 58.
Pickering 236.
Piquepé 137. 143.
Pitteurs 15.
Pizzighelli 314. 318.
Plessy 18.
Poitevin 158. 186.
Pollack 87.
Prümm 140.

**R.**

Ramsay 124.
Reade 154.
Reissig 291. 292.
Renet 102.
Reynaud 38.
Reynolds 293.
Riewel 146. 265.
Risse 169.
Ritz 236.
Robberts 115.
Robinson 139.
Robiquet 7. 184.
Rodriguez 138.
Roloff 72.
Roth, de 5. 104.
Rottier 97. 100. 163.
Russel 8. 186. 188. 201. 292. 313.
Rutherford 161.
Rye 152.
Ryley 187.

**S.**

Sanders 53.
Sang 40.
Sayce 8. 198. 199. 201. 215. 230.
Schering 14. 30.
Schlumberger 18.
Schnauß 7. 24. 35. 38. 43. 49. 51. 55. 75. 76. 101. 102. 124.
Schönbein 3.
Schrank 265.
Schwier 148.
Scolik 202. 275.
Scotellari 53.
Seligmann 293.
Selle 123.
Sentek 58.
Seyewetz 119.
Shadboldt 7. 87.
Shepherd 43.
Sillib u. Brückmann 250. 251. 268. 295. 304.
Simpson 8. 52. 101. 124. 187. 188. 203.
Singer 221.
Sire 172.
Sisson 101. 102.
Smith H. L. 173.
Spiller 58. 84. 86. 87. 101. 112. 146. 147. 184.
Stegmüller 130.
Stein 162.
Stenger 247. 248. 256. 257. 258. 281.
Sternberg. 117.
Stolze 61. 135. 149.
Stuart 167.
Stürenburg 74.
Sutton 7. 26. 35. 37. 43. 51. 54. 76. 119. 198. 200. 313.
Swan 64. 152.
Székely 49. 103. 135. 146.

**T.**

Talbot Fox 158.
Tassilly 48.
Taupenot 7. 165. 184. 185. 187. 189.
Taylor 139. 167. 168. 197.
Testelin 292.
Thiele 127.
Thiry 143.
Thomas 140.
Tormin 130.
Tóth 30. 51. 56. 99. 120. 121. 124. 153. 223. 232. 305.
Towler 35. 43. 103. 104. 114. 137. 170. 171. 172.
Trask 172. 174.
Truchelut 171.
Tulley 84.

**U.**

Ungar 136. 150.

**V.**

Valenta 18. 20. 32. 112. 116. 130. 140. 141. 231. 233. 238. 244. 245. 246. 249. 250. 256. 257. 266. 281.
Vausant 119.
Vicker 58.
Vidal 292.
Villecholle 87.
Villemaire 67.
Vogel A. 82.
— E., 246.
— H. C. 161.
H. W. 6. 17. 36. 38. 43. 48. 56. 58. 63. 64. 68. 75. 77. 81. 84. 85. 96. 101. 107. 133. 138. 139. 147. 148. 149. 150. 153. 161. 191. 192. 200. 232. 236. 246. 249. 258. 266. 291. 293.
Volkmer 55. 97.

**W.**

Waldack 77. 97. 100. 163.
Wales 71.
Wardley 187.
Warnerke 23. 200. 209. 210. 216. 217. 218. 219. 268. 281. 293. 312.
Waterhouse 53. 142.
Wehl 147.
Weiler 51.
Weiske 170. 772.
Wenderoth 51.
Wentzel 8. 33. 319.
Werge 77.
Wesselsky 49.
Weyner 58.
Wiesner 130.
Wilde 52. 58.
Wilkinson 50.
Williams 17.
Willstätter 261.
Wilson 43. 215.
Winckler 130.
Winstanley 97.
Winter 124.
— G. 288.
Wolff 130.
Wolfram 18. 19. 55. 76. 202. 223. 275.
Wood 51.
Woofeld 163.
Wordon 151.
Wortley 77. 102. 199. 200. 215. 216. 217. 230. 266.
Wothly 8.
Wulff 171. 172.

**Z.**

Zaffar 172.
Zettnow 24. 26. 56.

# SACHVERZEICHNIS.


## A.

Abdampfen alter Silberbäder 85.
Abdecken mit Asphaltlack beim Abschwächen 128.
Ablackieren von Negativen 149. 150.
Ablösen s. Abziehen.
Abrändern der Glasplatten 60.
Abscheuern, Schutz der Retusche vor dem 145.
Abschleifen lackierter Negative 142.
Abschwächen der Kollodiumnegative 126 bis 128.
— lackierter Platten 149.
— lokales 128.
— mit Eisenchloridlösung 128.
— Farmers Abschwächer 126. 305.
— Jod-Zyan 126. 127.
— Permanganat 127.
— Quecksilberzyanlösung 127.
— Zyankalium 128.
Abschwimmen der Kollodiumhaut 38.
Absetzenlassen des Kollodiums 39.
Abstoßen des Entwicklers 83. 90.
Abstumpfen alter Silberbäder 83 bis 85.
Abwaschen bereits verwendeter Glasplatten 59.
Abziehbare Kollodiumemulsionsschichten 153. 297.
Abziehen der Negative durch Anpressen auf Papier 154.
— — — vom Glase 151 bis 156. 297.
— — — vom Glase durch Gelatineüberzüge 152. 155.
— — — vom Glase mit Gelatinefolien 155.
— — — vom Glase mit Lederkollodium 153.
Adamanteanplatten 173.
Akridingelb 257. 300.
Akridinorange 240. 254. 300. 301.
Alabasterflüssigkeit 171.
Alaun im Entwickler 103.
Albaprozeß 169.
Albumin als Präservativ 230.
— im Entwickler 104.
— Negative mit Silberbad auf 159.
Albuminieren der Glasplatten 63. 64.
Albuminkollodium 184. 185.
— s. a. Taupenotverfahren.
Albuminpapier zum Abziehen der Negative 154.
Albuminunterguß 63. 64.
Aldehyd im Kollodium 53.
Aldehydgrün 258.
Alkalien, Wirkung auf Kollodium 11.
Alkalikarbonate, Wirkung auf Kollodium 11.
Alkalische Pyrogallol-Entwicklung s. Pyrogallol.
Alkohol, denaturierter für Kollodium 18.
— für Kollodiumwollen 35.
— im Entwickler 79.
— im Negativkollodium, bromierter 52.
Alkoholdämpfe gegen Lackrisse 147.
Alkolén-Kollodium 17. 18. 35.
Aloetinktur als Präservativ 230.
Aluminiumjodid 48.
Aluminiumsalze im Kollodium 51.
Ambrotypie 38. 170.
Ameisensaure Salze im Entwickler 100. 101.
Ameisensäure im Entwickler 102. 105.
— — Kollodium 58.
Amidolentwickler für Halbtonnegative ohne Raster 307. 308.
Ammoniak im Entwickler 99.
—, kohlensaures im Pyrogallolentwickler 225.
—, Wirkung auf normales Kollodium 11
—, — auf rotes Kollodium 57.

Ammoniak, Entwickler in Bromsilberkollodiumemulsionen 12.
— zum Schwärzen beim Verstärken 115.
Ammoniumbichromat im Chlorbromsilberkollodium 227. 280.
Ammoniumbromid 51.
Ammoniumdoppelsalze 45. 46.
Ammoniumferrosulfat 88. 99.
Ammonium-Kadmiumbromid 45. 47.
— -Kadmiumjodid 45. 47. 49.
Ammoniumnitrat im Bromsilberkollodium 213.
Ammoniumpikrat als Dämpfungsfilter 264.
— in der Kollodiumemulsion 283. 285.
Ammoniumsalze, Dünnflüssigwerden des Kollodiums durch 46.
Amorphes Kollodium 29.
Amphipositive 170.
Amphitypen 170.
Amylalkohol, Löslichkeit der Kollodiumwollen 18.
Amylazetat, Löslichkeit der Kollodiumwollen 19.
— und Azeton mit Kollodiumwolle s. Zaponlack.
Anilin, bromwasserstoffsaures 51.
— im Kollodium 53.
—, jodwasserstoffsaures 51.
Anilinfarben s. Sensibilisatoren.
Anilinrot 53. 258.
Ansäuern des Silberbades 74.
Apfelsäure im Pyrogallolentwickler 105.
Apparate für Ferrotypie 176.
Äquivalentkollodium 48.
Aräometer für Silberbäder s. Argentometer.
Arbeiten mit Kollodiumemulsion, praktisches 296 bis 310.
Archerotypie 6.
Argentometer 82.
Arsenbromid 51.
Arsenige Säure im Entwickler 105.
Arsenjodid 51.
Äskulin als Präservativ 230.
Äskulinfilter 266.
Asphaltlack für Ferrotypplatten 173.
— zum Abdecken 128.
Äther, bromierter, im Negativkollodium 52.
— für Kollodien 34.
— — —, Prüfung 34.
Ätheralkohol bei verschiedenen Pyroxylinen 14.
—, Einfluß des Wassergehaltes auf das Kollodium 37.
—, Lösungsmittel für Kollodiumwolle 11. 17. 34 bis 38.
—, methylisierter 18.
—, Mischungsverhältnis 35.
—, Oxydation im Licht 18.
—, Ozonisierung des Gemisches von 17.
Äthylalkohol im Entwickler 97.
Äthylaminsalze im Kollodium 51.
Äthyleosin als Sensibilisator 193. 246.
Äthylrot 237. 248. 253.
Äthylschwefelsäure in der Kollodiumemulsion 226.
Äthylviolett 237. 239. 249 bis 255.
Äthylviolettplatte, Verhalten gegen farbiges Licht 289.
Äthylzyanin 249.
Ätzkali im Entwickler 102.
—, Wirkung auf Kollodium 58.
— zum Ablackieren 149.
Ätzkalk, Wirkung auf Kollodium 58.
Aufbewahrung der Kollodiumnegative 146.
— — Kollodiumwolle 23. 30.
— des Negativkollodiums 69 bis 72.
Aufgießen des Entwicklers 89.
Auflösungsvermögen der Kollodiumnegative 162 bis 166.
Auramin O. 257.
Aurin 191. 258. 266.
Ausbeute an Kollodiumwolle beim Nitrieren 28. 29.
Austernschalenflecken 79.
Auto-Chromo-Direkt-Emulsion 266.
Auto-Farbstoff 298.
Automaten, Photographie- 178.
Autotypie-Bromsilberkollodium 207. 268 bis 275. 298.
Autotypiekollodium 49. 50. 51. 66 bis 68. 207.

Autotypiekollodien mit Lithiumsalzen 50. 67.
— — Strontiumsalzen 51. 67.
Autotypienegative, Abschwächen 305.
— auf Bromsilberkollodium, Entwicklung 304.
—, Entwicklung 96. 304.
—, Klarätzen 127. 305.
—, Klärung 127. 305.
—, schützende Überzüge mit Gelatine, Gummi 306.
—, schützende Überzüge s. a. Lacke.
—, Verstärkung 122. 123. 305. 306.
Azetol 297.
Azeton als Lösungsmittel für Kollodiumwolle 19.
— -Alkohol-Kollodium 19.
— -Kollodium 19.

B.

Bade-Kollodium-Trockenplatten 183 bis 190.
—, Diapositive auf 189.
— mit Kollodium-Eiweiß 184. 185.
Baden der gesilberten Platte in Honig, Oxymel, Leinsamenschleim 87.
— der gesilberten Platte in Honig, s. a. Feuchthalten.
— des Bromsalzkollodiums in Silbernitratlösung 199.
Bariumjodid 51.
Bariumsalze im Entwickler 101.
Baryt, salpetersaurer 76. 77. 101.
Baumwolle für Kollodiumwolle, entfettete 13. 22. 24.
—, Nitrieren der 22, 25.
— —, Ausbeute an Kollodium 28. 29.
— —, Gefahren beim 28.
— zum Filtrieren von Kollodium 39.
Baumwollgelb 257.
Behandlung alter Negativsilberbäder 82 bis 85.
Beizfarbenbilder 122.
Belichtung s. a. Exposition.
Belichtungszeitverhältnis der gefärbten Kollodiumemulsion 303. 304.
— bei Dreifarbenaufnahmen, Bestimmung 303. 304.
Benzin im Kollodium 53.
Benzinkautschukvorpräparation der Glasplatten 62. 153. 296. 297.
Benzoeharz im Negativlack 135.
Benzoesäure im Entwickler 105.
Benzol, Wirkung auf Kollodium 29.
Benzolkaltlack 140.
Bergamottöl im Negativlack 137.
Bernstein im Negativlack 137.
Bernsteinsaures Eisenoxydul 314.
Bernsteinsäure im Entwickler 102. 105.
Beschleuniger für Kollodium 53. 55. 58. 77.
Bijouformat 176.
Bild, latentes, s. Latentes Bild.
Bimssteinpulver 142.
Bittersalz im Entwickler 103.
Blattgrün s. Chlorophyll.
Blaudruckplatte für Dreifarbenautotypie 299.
Blauempfindliche Kollodiumemulsion 299. 300.
Blausensibilisatoren 256 bis 258.
Blech, Bilder darauf s. Ferrotypie.
Blechphotographie s. Ferrotypie.
Bleichen der Kollodiumwolle mit Chlorkalk 27. 30.
Bleinitrat im Entwickler 101.
Bleioxyd, salpetersaures, im Entwickler 96.
Bleisalze im Entwickler 96. 99. 100.
— — Kollodium 53.
Bleistiftretusche s. Retusche.
Bleiverstärkung 120 bis 122. 305.
—, Farbtonungen bei der 121. 122.
Bleizucker beim Verstärken 120.
— im Entwickler 99.
Blutfarbstoffe als Sensibilisatoren 263.
Blutlaugensalz als Abschwächer s. Farmers Abschwächer.
Borax im Firnis 140 bis 142.
Borsäure im Entwickler 102.
— — Pyrogallolentwickler 105.
— — Silberbad 74.
Brenzkatechinentwickler 106.
Brillantphotographie 72.
Brom im Negativkollodium, Wirkung von freiem 52.

Bromaluminium 51.
Bromammonium 45. 47. 207. 209. 215. 269. 273. 277.
— in der Kollodiumemulsion 227. 269. 273.
Bromammoniumkadmium 208.
Bromäthylamin 51.
Bromchlorsilber 205. 220 bis 223. 272 bis 282.
Bromchlorsilberemulsion 220 bis 223. 272 bis 282.
—, ammoniakalische 275. 277. 280.
—, saure 272.
Bromeisen 48. 51.
Bromgold im Kollodium 53.
Bromieren der Silbernegative 127.
Bromierter Äther s. Äther.
Bromkadmium 44. 45. 48. 207. 208. 209.
Bromkalium 45. 47. 207. 209.
Bromkalzium 51.
Bromlithium 46. 209.
Brommagnesium 46. 51.
Bromnatrium 45. 207.
Bromöldruck 122.
Bromojure-Cadmicollodique 48.
Bromquecksilber 48.
Bromsalze für Kollodiumemulsion 209. 210. 269 bis 282.
— — —, Eigenschaften 210.
— — —, Empfindlichkeit 210.
— — —, Intensität 210.
— — —, Schleierbildung 210.
—, Wirkung auf die Eigenschaften der Kollodiumemulsion 209. 210.
—, Wirkung auf die Eigenschaften des Kollodiums 46.
Bromsalzkollodium, Empfindlichkeitsverringerung 226 bis 228.
—, reines 54.
Bromsalzüberschuß in der Kollodiumemulsion, Probe auf 205. 208.
Bromsilber in der Kollodiumemulsion 8. 198. 200. 205.
— in der Kollodiumemulsion, Verhältnis der Kollodiumwolle zum 207.
Bromsilberkollodium, ammoniakalisches 205. 213.
Bromsilberkollodium, Fällen von 202. 215. 217. 219. 223. 270.
— für Autotypie 207. 298. 299.
—, Geschichte 197 bis 202.
—, gewaschenes, Zusatz von Bromiden, Chloriden und Jodiden 227.
Bromsilberkollodium, Jodsilber im 224.
—, Literatur 197.
— mit Ammoniumnitrat 231.
— — Dijodfluoreszein-Silber-Lösung 285.
— — Eosin und Silberbad 286.
— — Eosinsilber 282 bis 284.
— — Erythrosinsilber 284.
— — Essigsäure 206. 213. 269.
— — Silbernitratammoniak 202. 223 269 bis 272.
— — überschüssigem Bromid 202. 220. 205. 212. 213.
— — überschüssigem Chlorid 220.
— — überschüssigem Silbernitrat 213. 214. 217.
—, orthochromatisches 282.
—, Reifen 200, 212, 213, 231. 232. 276.
—, saures 269.
—, schleierwidrige Zusätze 226. 227.
—, spektrales Verhalten des nassen 234.
—, spektrographische Untersuchung 210.
—, Wirkung verschiedener Zusätze 226. 227.
— -Badeverfahren, orthochromatisches 191 bis 193.
—, nasses 191 bis 194.
— für Dreifarbenphotographie und Gemäldereproduktion 191 bis 193.
— Emulsion 29. 197. 205. 267. bis 286.
— auf Papier für Filmnegative 311. 312.
— — —, Rollkasette für 311. 312.
—, Aufbewahrung 272.
—, blauempfindliche 299. 300.
—, Chlornatrium bei 221.
— —, Fällung 29. 270.
—, für Infrarot 236.
— —, gewaschene 201. 205.
— —, Glyzerinzusatz 184.
—, grünempfindliche 299.
—, Handelssorten 268.

Bromsilberkollodiumemulsion, Porträtaufnahmen mit 201.
—, rotempfindliche 299.
— —, spektrales Verhalten 235. 236.
— — — gekochter 236.
—, Verarbeiten 298.
—, Verhalten im Ultraviolett 238.
Bromsilberkollodium-Gelatine-Emulsion 8. 158.
Bromsilberkollodiumtrockenplatten 197 bis 202. 222.
— ältere Verfahren 197 bis 202.
Bromsilberplatten mit Silbernitrat-Kollodium 159.
Bromtinktur in der Kollodiumemulsion 227.
Bromwasserstoffsaures Anilin 51.
Bromwasserstoffsäure im Negativkollodium 52.
Bromzink 46. 48. 51. 208. 209. 218. 273. 281.
Buttersäure-Äthyläther, Wirkung auf Kollodium 20.

C.

Camphersäure im Entwickler 105.
Canary Yellow 257.
Carotin 261.
Chemikalien bei der Darstellung von Kollodium-Emulsion, aequivalente Gewichtsmengen 205 bis 209.
Chemische Entwicklung 188.
— Sensibilisatoren s. Präservative.
Chinin als Sensibilisator 201. 222. 223.
— in der gewaschenen Emulsion 230.
Chinolinblau (Zyanin) 248.
Chinolinrot 249.
Chinozyanine als Sensibilisatoren 250 bis 255.
Chlor im gebleichten Schellack 134.
Chloralhydrat im Kollodium 53.
Chlorammonium 46. 208.
Chlorbromsilberemulsion 205. 220 bis 223. 272 bis 282.
—, ammoniakalische 275.
— —, Herstellung 277.
—, saure 272.
— Verhalten gegen Farbstoffe 280.
Chlorbromsilberkollodium, Ammoniumbichromat im 227. 280.
—, spektrales Verhalten 237.
Chlorgold im Kollodium 53.
Chloride im Jodkollodium 55.
Chlorieren der Silbernegative 127.
Chloriertes Kollodium 222.
Chloriodbromsilber 224.
Chlorjodbromsilber 224.
Chlorjodemulsion, spektrales Verhalten 235.
Chlorkadmium 46. 50.
Chlorkalium 46. 200. 208.
Chlorkalk zum Bleichen der Kollodiumwolle 27. 30.
Chlorkalzium 46. 200. 208. 220.
— im Jodchlorkollodium 55.
Chlorkobalt 200. 201. 208. 220.
Chlorkupfer 200. 208. 220.
Chlorlithium 46. 220. 223. 273. 277.
Chlormagnesium 46. 208.
Chlornatrium 46. 208.
— bei Bromsilberkollodiumemulsion 221.
— zur Zerstörung der Lichtempfindlichkeit 112.
Chloroform im Kaltlack 141.
— — Kollodium 53.
— — Negativlack 137.
—, Wirkung auf Kollodium 20.
Chlorophyll 191. 258. 260. 261.
Chlorplatin im Kollodium 53.
Chlorsalze in der Kollodiumemulsion 200. 201. 220 bis 223.
Chlorsaures Silberoxyd 76.
Chlorsäure im Silberbad 74.
Chlorsilber, Wirkung für Farbensensibilisatoren 241.
Chlorsilberkollodium mit chemischer Entwicklung 313 bis 319.
—, mit Empfindlichkeitssteigerung 314.
— —, Entwickler 314 bis 318.
— —, Entwicklung schwachankopierter Bilder 318. 319.
— —, Färben 318.
— —, Ferrozitratentwickler 315.
— —, Hydrochinonentwickler 317.
— —, spektrales Verhalten 235.
— —, Vorschrift für 315.

Chlorsilberkollodium mit chemischer Entwicklung, Zitrooxalat 317.
— —, zum Kopierverfahren 203.
Chlorstrontium 46. 51. 208. 220.
— im Autotypiekollodium 51.
Chlorzink 51. 208. 220. 223. 273.
Chromalaungelatinelösung als Unterguß 64.
Chromate in der Verstärkung 121.
— zur Prüfung der Emulsion auf Silberüberschuß 209.
Chromsaure Salze in der Kollodiumemulsion 227. 280.
Chrysanilin 257.
Cinchonin 222.
Collodion s. Kollodium.
— normal 34.
Cotton Yellow 257.
Curcumatinktur als Farbensensibilisator 53. 262.
— — Präservativ 230.
Curcumin als Sensibilisator 53. 262.

D

Daguerreotypplatten, Zurückgehen des latenten Bildes 292.
Dammarharz im Negativlack 136.
— — Kaltlack 141.
Dämpfungsfilter 264. 265.
— mit Ammoniumpikrat 264.
— — Pirazolgelb 265.
— — Rapidfiltergelb 265.
— — Tartazin 265.
—, ultraviolette 264.
Dekantieren des Kollodiums 39.
Denitrierung des Kollodiums 11.
Desensibilisatoren beim Entwickeln von Kollodiumemulsionsplatten 299.
Dextrin als Präservativ 186.
Diaminfarbstoffe 258.
Diapositive auf Opalglas oder Glimmer 168. 169.
— mit Badekollodiumtrockenplatten 189
— — Taupenotverfahren 189. 190.
Diäthylzyanin 248.
Dijodfluoreszeinnatrium 247. 285. 298. bis 300. 302.
— -Silber-Kollodiumemulsion 285.
Dinitrozellulose 10. 11. 12.
Dioxan als Lösungsmittel für Zellulose usw. 20.
Direkte Positive auf Glas 170. 171.
— — — Wachsleinwand 171. 172.
— — in der Kamera 170 bis 179.
Dizyanin 239. 255.
Dizyaninplatte, Verhalten gegen farbiges Licht 289.
Doppelsalze für Negativkollodium 44 bis 51. 208.
Doppelsalzkollodium 49. 66.
Doppelseitig kollodionierte Platten 72.
Dreifarbenaufnahmen, Bestimmung der richtigen Belichtungszeit 303.
—, Flüssigkeitsfilter für 302. 303.
—, Lichtfilter für 301 bis 303.
Dreifarbenautotypie, Herstellung der Teilplatten 299 bis 301.
Dreifarbennegative ohne Lichtfilter 266.
Dunkelkammer für das nasse Verfahren 90. 91. 93.
— -Licht, Flüssigkeitsfilter für 297.
— — für Kollodiumemulsion 297. 298.
— — grünes 297. 298.
— —, rotes 297. 298.
Dunkle Bilder auf hellem Grunde 167 bis 169.
Durchsichtigmachen von Mattlack 145.

E

Eburneumprozeß 169.
Edinolentwickler 106.
Edinol-Silbernitrat-Verstärker 110.
Efeublätter, Chlorophyll der 260.
Eigenschaften alter Negativsilberbäder 82 bis 85.
— der Bromsalze in Kollodiumemulsionen 210.
Eindampfen alter Silberbäder 85.
Einfluß verschiedener Bromsalze auf die Emulsion 209. 210.
Einfrieren der Kollodiumplatte 99.
Eintrocknen d. Schicht, Mittel gegen 86. 87.
Eisblumen auf gefrorenen Platten 98.
Eisenblech, Photographie auf s. Ferrotypie.
Eisenchlorid 210.

Eisenbromid 210.
Eisenchlorid zum Abschwächen 128.
Eisendoppelsalze als Entwickler 88. 99.
Eisenentwickler s. Eisenvitriolentwickler.
Eisenjodid im Kollodium 51.
Eisenjodür im Kollodium 51.
Eisenoxalat 317.
Eisenoxalatentwickler für Kollodiumemulsion 201.
Eisenoxydul, bernsteinsaures 314.
—, essigsaures 314.
—, salpetersaures 101.
—, schwefelsaures s. Eisenvitriol.
—, zuckerschwefelsaures 103.
Eisenoxydulammoniak, schwefelsaures 88. 99. 101.
—, weinsaures 314.
Eisensalze für Negativkollodien 48, 51.
Eisenvitriolentwickler 5. 7. 8. 95. bis 104.
— für Autotypien 96.
Eisenvitriolentwickler f. Halbtonbilder 95.
— — kontrastreiche Negative 96.
— — Strichreproduktionen 96.
—, Kupfervitriol im 95. 96. 102.
—, Modifikationen 99 bis 104.
—, verschiedene Zusätze zum 99 bis 104.
Eisenvitriollösung, Konzentration 98.
Eisessig im Entwickler 95. 96.
—, Wirkung auf Negativkollodium 52.
— ,— — Nitrozellulosen 19.
Eiweiß s. Albumin.
Eiweiß-Kollodiumverfahren 7.
Elektrisches Licht bei der Sensitometrie 288. 290.
Elemiharz im Negativlack 135.
Elfenbein, Kollodiumbilder auf 168.
— — —, Nachahmung 169.
Elisabethformat 176.
Emailpapier, Kollodiumpositive auf 8. 167. 168.
Empfindlichkeit der Bromsalzkollodien 210.
— — —, Verringerung 226 bis 228.
—, relative, verschiedener Emulsionen gegen weißes Licht 287. 288.
— verschiedener Kollodiumemulsionen gegen farbiges Licht 289.
Empfindlichkeitsmessungen an verschiedenen Kollodiumemulsionen 287 bis 290.
— — — Kollodiumplatten 287 bis 290.
Empfindlichkeitssteigerung von Chlorsilberkollodium 314.
Emulsionen, sehr feinkörnige Kollodium—206.
—, Silberprobe bei gewaschenen 209.
Emulsionsschichten, abziehbare 297.
— zur Lichthofvermeidung, gefärbte 265. 266.
Entfärben des Silberbades s. Silberbad.
— von altem Kollodium s. Kollodium.
Entfernen des Lackes von Negativen 149.
Entwickeln der nassen Kollodiumplatten 88 bis 106.
—, Manipulationen beim 89 bis 95.
— unter Verwendung von Desensibilisatoren 299.
Entwickler, Abstoßen von der Kollodiumplatte 83. 90.
—, Alaun im 103.
—, alkalischer Pyrogallol 8. 188.
—, Alkohol im 97.
—, Ameisensäure im 100. 101.
—, Ammoniumferrosulfat als 99.
—, Arsenige Säure im 105.
—, Äthylalkohol im 97.
—, Ätzkali im 102.
— Aufgießen 89.
— Bariumsalze im 101.
—, Benzoësäure im 105.
—, Bernsteinsäure im 102. 105.
—, Bittersalz im 103.
—, Bleisalze im 96. 99. 100.
—, Borsäure im 102. 105.
—, Eisendoppelsalze als 88. 89.
—, Eisessig im 95. 96.
—, erwärmte 99.
—, Essigäther im 104.
—, Essigsäure im 100 bis 102. 104. 105.
—, Essigsaure Salze (Azetate) im 99. 100. 104.
—, Ferroazetat im 99. 100.
— für Chlorsilberkollodium 314—318.
— für Diapositive 104.
— für Ferrotypie 174.

Entwickler für Taupenot-Trockenplatten 185. 187. bis 189.
—, Gallussäure im 102. 105. 187.
—, Gelatine im 103.
—, Glykokoll im 104.
—, Glyzerin im 103. 104.
—, Hämatoxylin als 314.
—, Kupfervitriol im 95. 96. 102.
—, Methylalkohol im 97.
—, Milchzucker im 103.
—, Morphin im 104.
—, Natriumferrosulfat als 99.
—, Nitrate im 100. 101.
—, Nitrogelatine im 104.
—, Nitroglyzerin im 104.
—, organische Säuren im 100 bis 102.
—, organische Substanzen im 103.
—, Oxalsäure im 102.
—, Rapid- 100. 102.
—, Rohrzucker im 103.
—, Salizylsäure im 102.
—, Salpeter im 101.
—, Salpeteräther im 104.
—, Säurezusatz zum 100 bis 102. 105.
—, Silberzusatz 87.
—, Stickoxyd im 102.
—, Tannin im 105.
—, Überchlorsäure im 105.
—, Uransalze im 103.
—, warme 99.
—, Wasserglas im 104.
—, Weinsäure im 97. 105.
—, Zimmetöl im 104.
—, Zinkvitriol im 102.
—, Zitronensäure im 102. 105.
—, Zucker im 103.
—, zum Schwärzen beim Verstärken 119. 123.
—, chemische 188.
— mit Amidol 307. 308.
— — Brenzkatechin 106.
— — Edinol 106.
— — Eisenvitriol 7. 8. 95. bis 104.
— — Hydrochinon 106. 304. 317.
— — Metol 106.
— — Pyrogallol 7. 104. 105. 187. 188.
— — — alkalische 8. 188.
— physikalische 104 bis 106.
Entwickler f. schwach ankopierte Bilder auf Chlorsilberkollodium 318. 319.
—, Temperatureinfluß 98. 99.
—, Unterbrechung 93.
— von großen Platten 89. 94.
— — — — am Bock (Pilz) 94.
— — — — in Schalen 89.
— von Rasternegativen 304.
Entwicklungsdauer 91.
Entwicklungstrog 92. 94.
Eos-Chromo-Direkt-Emulsion 266.
Eosinbromsilberkollodium 192. 193.
Eosinfarbstoffe als Sensibilisatoren 53. 192. 228. 241. 244 bis 147. 284.
— im Kollodium 53. 192. 193. 238.
—, Verlust der Farbensensibilisierung in Kollodiumemulsionen durch lösliches Bromid 227. 228.
Eosinsilber als Sensibilisator 202. 241. 245. 246. 282. 286. 298. 299. 302.
Eosinsilberkollodiumplatte, Verhalten gegen farbiges Licht 290.
Eosinsilber-Zyanin 249.
Ersatz für Kollodium 157 bis 160.
Erwärmen der Negative vor dem Lackieren 131. 132.
Erythrosin 247. 284.
Erythrosinsilber in der Bromsilberkollodiumemulsion 248.
Essigäther im Entwickler 104.
Essigäther, Wirkung auf Kollodiumwolle 19.
Essigsaure Salze im Entwickler 99. 100. 104.
— — — Kollodium 53.
Essigsäure im Entwickler 100 bis 102. 104. 105.
— — Silberbad 74.
— in der Bromsilber kollodiumemulsion 206. 213. 269.
— — — Kollodiumemulsion 206. 226.
Essigsaures Eisenoxydul 314.
— Silberoxyd 76.
Explosion schlecht verwahrter Kollodiumwolle 30.
Exposition der gefärbten Kollodiumemulsion 303. 304.
— der nassen Kollodiumplatte 86. 87.

Exposition, Trockenflecke bei langer 86.
Exzelsiorplatten 173.

F.

Fällen des Bromsilberkollodiums 202. 215. 217. 219. 223. 270.
— von Kollodiumwolle 29.
Farbe des entwickelten Bildes 89.
Farbendruck- Hautnegative, Zurichtung 155. 156.
Farbenempfindliche Kollodiumemulsionen, photometrische Messungen 288. bis 290.
Farbenempfindliches Kollodium s. Orthochromatisches Kollodium.
Farbenempfindlichkeit der Kollodiumemulsion, Störung durch Bromid 227. 228.
— verschiedener Kollodiumemulsionen 288 bis 290.
Farbenempfindlichkeitsmessung mit dem Graukeilsensitometer 288.
Farbenfilter s. Lichtfilter.
Farbensensibilisatoren 53. 191 bis 193. 241 bis 263.
—, praktisch nicht verwendete 258 bis 263.
Farbensensibilisierung der Kollodiumemulsion, Störung durch lösliches Bromid 227. 228.
— mit Bromsilber- und Bromchlorsilberkollodium 241 bis 263.
Farbgüsse 192. 251. 307.
Farbstoffe aus Pflanzen 258 bis 263.
— für Flüssigkeitsfilter 297. 302. 303.
— gegen Lichthöfe 265. 266.
—, gelbe, zur Dämpfung der Blauwirkung 264. 265.
— f. a. Sensibilisatoren.
— im Negativkollodium, Wirkung als Sensibilisatoren 243.
Farbtonungen bei der Bleiverstärkung 121. 122.
Färbung der Emulsion, direkte 241.
Färbungsmethoden mit Ferrizyaniden 122.
Farmers Abschwächer 126. 305.
Faserprüfung der Kollodiumwolle 32.
Fehler des Lackes 146.
Fehlerquellen beim Arbeiten mit farbenempfindlicher Kollodiumemulsion 309. 310.
Fensterbilder s. Diapositive.
Ferrizyanide zum Färben 122.
Ferrizyankalium und Bleisalze s. Bleiverstärkung.
— — Uran- oder Kupfersalze beim Verstärken 123.
Ferroazetat im Entwickler 99. 100.
Ferrooxalat 317.
Ferrosalze s. Eisenoxydulsalze.
Ferrosulfat s. Eisenvitriol.
Ferrotypie 172 bis 179.
—, Aufnahmekameras für 176.
—, Einrahmen der 178. 179.
—, Entwickler für 174.
—, Fertigstellen 178.
—, Fixieren mit Zyankalium 175.
—, Formate 176. 177.
—, Geschichte 173.
—, Kollodien für 174.
—, Kolorieren 176.
—, Lack der Blechplatten für 173.
—, Lackieren der fertigen 175.
—, Literatur 172.
—, Vignetten 177. 178.
Ferrozitratentwickler für Chlorsilberkollodium 315.
Fettstreifen 251. 254.
Feuchthalten der Kollodiumschichte mit Glyzerin, Honig, Leinsamenschleim, Magnesiumnitrat, Nickelnitrat, Oxymel, Sauerhonig 7. 86. 87. 184. 192.
Feuchtigkeit, Einfluß auf lackierte Negative 146.
Feuchtigkeitsbestimmung der Kollodiumwolle 32.
Filme, Kollodiumwolle für 10.
Filmnegative mit Bromsilberkollodium auf Papier 311 312.
Filterfarbstoffe:
— Filterviolett 302.
— Flüssigkeits- 297. 302. 303.
— Methylviolett 302.
— Naphtholorange 303.
— Neupatentblau 302. 303.
— Rapidfiltergelb 302.

Filterfarbstoffe: Rapidfiltergrün 302.
— Rapidfilterrot 302.
Filtrieren des Kollodiums 38 bis 42.
Filtrierflaschen für Kollodium 40. 41.
— — — mit Luftabsaugung 41.
Filtrierpapier für Kollodiumwolle 13. 26.
— s. a. Papyroxyl.
Filtriertrichter für Kollodium 41.
Firnis, jodierter 159.
Firniskannen 133.
Firnisse, Negative auf jodierten 159.
Firnissen d. Kollodiumnegative 129—145.
Fixieren der Kollodiumnegative 111, 112.
— mittels Ammoniumthiosulfat 112.
— — Natriumthiosulfat 111.
— — Schwefelzyanammonium 112.
— — Zyankalium 111. 112. 175.
Fixiernatron-Goldlösung zum Schwärzen beim Verstärken 116.
Flaschen für Kollodium 38 bis 41.
Flecken auf Kollodiumplatten 79. 80.
— in Kollodiumemulsionsnegativen 310.
— — lackierten Negativen 148.
Fliegenschwamm, Farbstoff aus 263.
Flüssigkeitsfilter, Farbstoffe für 297. 302. 303.
— für Dreifarbenphotographie 302. 303.
— — Dunkelkammerlicht 297.
Fluoreszein 237. 240. 243. 247. 248.
Fluoreszeinfarbstoffe als Sensibilisatoren 237. 240. 243 bis 248.
Fluoreszeinkalium 300.
Fluoreszeinnatrium 300.
Fluoreszeinsilber 240.
Fluorsalze im Kollodiumverfahren 5. 55.
Fluorsilber im Silberbad 76.
Fluorwasserstoff-Methyläther im Kollodiumverfahren 5.
Folienlichtfilter 301. 302.
Foliennegative s. Hautnegative.
Fothergillplatten 186.

## G.

Gallussäure als Präservativ 186. 200. 230.
— im Entwickler 102. 105. 187.
— — Kollodium 53.
— — Silberbad 77.
— zum Sensibilisieren 200.
Gallussäure zum Verstärken 114. 119.
Gefahren beim Nitrieren der Baumwolle 28.
Gefällte Kollodiumwolle s. Amorphes Kollodium.
Gelakol 297. 309.
Gelatine als Präservativ 186. 230.
— im Silberbad 87.
—, Negative mit Silberbad auf 159.
Gelatine-Emulsionen, kombinierte 231. 232.
Gelatinefolien beim Abziehen der Negative 152. 155.
— — Lösungen, wässerige und Bromsilberkollodium 231.
— —, Steigerung der Empfindlichkeit durch warme 231.
Gelatine-Überguß beim Abziehen der Negative 152. 155.
Gelatine-Unterguß 64. 296. 297.
Gelatine-Zusatz im Entwickler 103.
Gelatinieren der Glasplatten s. Gelatine-Unterguß.
— — Negative 119.
Gelbdruckplatte für Dreifarbenautotypie 299.
Gelbe Farbstoffe als Grün- und Blausensibilisatoren 256 bis 258.
— — zur Dämpfung der Blauwirkung 264. 265.
Gelbfilter 302.
Gemäldephotographie, orthochromatische 192. 193. 280. 296 bis 310.
Gemäldereproduktion mit Kollodiumemulsion 201. 296 bis 310.
Gerbstoffe als Präservative 186.
Geschichte der chemischen Verstärkung von Negativen 6.
— Ferrotypie 173.
— — Kollodiumemulsion 8. 197. bis 202.
— — Schießbaumwolle 3.
— des Bromsilberkollodiums 197 bis 202.
— — Chlorsilberkollodiums 203.
— — Kollodiums 3 bis 8.
— — Pyroxylins 3 bis 8.
Gewichtsmengen der Chemikalien in der Kollodiumemulsion, äquivalente 207 bis 209.

Gießflaschen für Kollodium 70. 71.
Glasbilder s. Diapositive.
Glasplatten für das nasse Kollodiumverfahren, Abrändern der Kanten 60.
— Abwaschen bereits verwendeter 59.
—, Albuminieren 63. 64.
— Polieren 59. 60.
— Poliermittel 60. 61.
— Reinigen 59.
— Vorpräparation 62. 63. 296. 297.
— —, Mittel zur 62 bis 64.
Glaspositive, direkte 170. 171.
Glaswolle beim Filtrieren von Kollodium 39.
Glimmer, Diapositive auf 168. 169.
Glycinrot 258.
Glykokoll-Entwickler 104.
Glyzerin im Entwickler 103. 104.
— — Kollodium 53.
— — Silberbad 87.
— hältige Silberbadrückstände, Explosion 87.
— zum Feuchthalten der Schichte 184. 192.
Glyzerin-Pikrinsäure-Gemisch in der Kollodiumemulsion 283. 285. 299. 300.
Glyzyrrhizin im Kollodium 53.
Goldbäder zum Färben der Kollodiumbilder 168.
Goldsalze beim Verstärken 123.
Graphit gegen Lackrisse 148.
Graphitretusche s. Retusche.
Graphitverstärkung 125.
Grapholein 142.
Graufärbung von Kollodiumemulsionsnegativen 308. 310.
Graukeilsensitometer 287. 288. 303.
—, Farbenempfindlichkeitsprüfung mit dem 288.
Grünempfindliche Kollodiumemulsion 299.
Grünfilter für Rotdruckplatten 299. 302.
Grünschleier verstärkter Negative, Zerstörung 118.
Grünsensibilisatoren 243 bis 248. 256 bis 258.
Guajaklösung 318.
Gummiarabikum als Firnis s. Gummieren.
Gummiarabikum als Präservativ 186. 230.
— und Gallussäure als Präservativ 186.
Gummi-Gallus-Trockenplatten, Zurückgehen des latenten Bildes bei 292.
Gummieren der Negative 145.
— — — vor dem Lackieren 121.
Gummilack 134.
Guttapercha im Kollodium 53.
— zum Abziehen der Schicht 62.
Guttapercha-Firnis 145.
— -Überzug auf dem Mattlack 145.
— -Unterguß für Glasplatten 62.

## H.

Halation, mechanische 265.
Halbtonnegative, Amidolentwickler für 307. 308.
—, Eisenentwickler 95.
— für Heliogravure, Pigmentdruck usw. 307 bis 309.
—, Graufärben von 308, 310.
—, Metolsilberverstärkung 109. 308. 309.
—, Negativkollodium für 66 bis 68.
Halogensalze, denitrierende Wirkung auf Kollodium 12.
Haltbarkeit unbelichteter Taupenotplatten 187.
— verschiedener Kollodiumemulsionen 226.
Hämatoporphyrin als Sensibilisator 263.
Hämatoxylin als Entwickler 314.
Hämin 263.
Harnstoff als Präservativ 230.
— im Kollodium 53. 230.
Harz im Kollodium 53. 184. 230.
Harze als Beschleuniger 53.
— — Präservative 230.
— für Negativlacke 134 bis 137.
—, Lösungsmittel für 134 bis 137.
Harztrockenverfahren 7. 8. 184.
Hautnegative 151 bis 156.
— für Farbendruck, Zurichtung 155.
— s. Negative, Abziehen seitenverkehrte.
Heidelbeeren, Farbstoff aus 262.
Heißlacke s. Warmlack.
Helio-Chromo-Direkt-Emulsion 266.

Heliogravure, Halbtonnegative für 307 bis 309.
Helle Bilder auf dunklem Grunde 170 bis 179.
Hellenin im Kollodium 53.
Herstellung seitenverkehrter Negative 151 bis 156. 297.
Hervorrufung s. Entwicklung.
Hexanitrozellulose 10.
Hollunderbeeren, Farbstoff aus 262.
Holz, Übertragen von Kollodiumbildern auf 168.
Holzgeist s. Methylalkohol.
Holzzellstoff für Kollodiumwolle 13. 26 bis 28.
Homokol 253.
Honig als Präservativ 7.
— zum Feuchthalten der Schicht 7. 87.
Hydrochinonentwickler 106.
— für Autotypienegative auf Kollodiumemulsion 304.
— — —, konzentrierter 304.
— — Chlorsilberkollodium 317.
Hydrochinon-Silbernitratverstärkung 108. 109.
Hygroskopische Substanzen 7. 86. 87. 184. 192.

I.

Indulin 250.
Infrarot, Bromsilberkollodiumemulsion für 236.
Intensität von Bromsalzen in Kollodiumemulsionen 210.
Iridiumchlorid beim Verstärken 124.
Isochromatische Platten 289.
Isocol 248.
Isokolplatte, Verhalten gegen farbiges Licht 289.
Isozyaninäthylsulfat (Homokol) 253.
Isozyanine als Sensibilisatoren 250 bis 255. 281.

J.

Jalapenharz im Negativlack 137.
Jod, Wirkung von freiem im Negativkollodium 52.
Jodaluminium 51.
Jodammonium 44. 45. 47. 208.
Jodäthylamin 51.
Jodausscheidung (Rötung des Kollodiums) 12. 31. 35. 57.
Jodbromchlorkollodium 67.
Jodbromkollodium 55. 193. 232.
— Schwärzungskurve, Schwellenwert 55.
—, spektrales Verhalten des nassen 234. 235.
Jod-Bromsalze im Kollodium, Quantität 56.
Jodbromsilberemulsion 198, 232.
Jodchlorkollodium 54. 55.
Jod-Chlorsilber, spektrales Verhalten 235.
Jodeisen 51.
Jodieren der Silbernegative 127.
Jodierte Firnisse als Kollodiumersatz 159.
Jodiertes Kollodium s. d.
Jodierungsflüssigkeit für Rasternegative 66 bis 68.
Jodkadmium 45. 48. 208.
Jodkadmium-Ammoniak für rotes Kollodium 58.
Jodkalium 44. 45. 47. 208.
Jodkalzium 46. 51.
Jodkollodium 54.
Jodlithium 46.
Jodmagnesium 46.
Jodnatrium 45. 48.
Jodoform im Kollodium 53.
Jodoktyl 51.
Jodquecksilberverstärkung 117 bis 119.
—, Schwärzung mit Schwefelammonium 118.
Jodsalze, denitrierende Wirkung auf Kollodium 12.
— Wirkung auf die Eigenschaften des Negativkollodiums 46.
Jodsalzkollodium, Ursachen des Rotwerdens von altem 57.
Jodsilber im Bromsilberkollodium 224.
—, Löslichkeit in Silbernitratlösung 75.
—, Zersetzung im Licht 294.
Jodsilberausscheidung in Negativen 75. 76.
— — —, Behebung 75.
Jodsilberemulsion 198.
Jodsilberkollodium, spektrales Verhalten des nassen 233.

Jodsilberplatten mit Silbernitratkollodium 157. 158.
Jodsilberpunkte 75. 76.
Jodsilberschicht, Feuchthalten mit Glyzerin 184. 192.
— — — Honig 7. 87.
Jodstickstoff im Kollodium 53.
Jodtetraäthylammonium 51.
Jodtinktur im Negativkollodium 52.
— in der Kollodiumemulsion 227.
Jodwasserstoffsaures Anilin 51.
Jodzink 46. 208.
Jodzusatz zum Silberbad 74.
Jodzyanabschwächer 126. 127.
Johannisbeere, Farbstoffe der schwarzen 262.

## K.

Kadmiumblech für rotes Kollodium 58.
Kadmiumbromid 48. 50.
Kadmiumdoppelsalze 45. 47. 48. 49.
Kadmiumjodid 48.
Kadmiumsalze im Kollodium 48.
Kaffee als Präservativ 186.
Kaliumbichromat, Beizfarbenbilder mit 122.
— in der Kollodiumemulsion 227.
Kaliumdoppelsalze 45. 47.
Kalium-Kadmiumbromid 45. 47.
— -Kadmiumjodid 45. 47.
Kaliummonochromatlichtfilter 303.
Kaliumnitrat im Nitrierungsgemisch 24 bis 26.
Kaliumpermanganat gegen organische Substanzen in alten Silberbädern 84. 85.
— -Abschwächer 127. 128.
Kalomel für rotes Kollodium 58.
Kälte im Negativprozeß, Wirkung der 98. 99.
Kaltlacke 140 bis 142. 306.
Kalziumsalze im Kollodium 51.
Kampher im Kollodium 53.
Kanadabalsam 136.
Kanarin 240. 258.
Karamel als Präservativ 186.
— im Entwickler 104.
Karbolsäure im Entwickler 104.
Karbolsäure im Kollodium 53.
Karmin 258.
Karminschwefelsäure als Präservativ 230. 266.
Kasein als Kollodiumersatz 159.
Kasein-Unterguß 64.
Kastoröl (Rizinusöl) 136.
Kautschuklösung beim Abziehen der Negative 62. 153. 296. 297.
Kautschuk-Unterguß 62.
Kerolein im Kollodium 53.
Kieselsäure, Negative auf 160.
Kinofilme, Kollodiumwolle für 10.
Klären der Autotypie-Negative 127. 305.
— des Kollodiums 39.
Kobaltnitrat in der Kollodiumemulsion 217.
Kochen der Kollodiumemulsion 236.
Kochsalz s. Chlornatrium.
Kodachromverfahren 122.
Kohlensaurer Kalk s. Kreide.
Kohlenwasserstoff, Wirkung auf das latente Bild 294.
Kokosnußseife für rotes Kollodium 58.
Kollodium 4.
—, Absetzenlassen 39.
—, Aldehyd im 53.
—, alkoholreiches 7. 35.
—, amorphes 29.
—, Anilin im 58.
—, Ätheralkohollösung 11. 17. 34 bis 38.
— —, Denitrierung 11.
—, ätherreiches 7. 34.
—, Benzin im 53.
—, Beschleuniger für 53. 55. 58. 77.
—, Bleisalze im 53.
—, Chloralhydrat im 53.
—, Chlorgold im 53.
—, chloriertes 222.
—, Chloroform im 20. 53.
—, Chlorplatin in 53.
—, Dekantieren 39.
—, denitrierende Wirkung der Halogensalze auf 12.
—, dickflüssiges s. Lederkollodium.
—, Doppelsalze für Negativ- 44 bis 51. 208.

Kollodium, Dünnflüssigwerden durch Ammoniumsalze 46.
—, Einfluß des Wassergehaltes auf 37.
—, Eosinfarbstoffe im 53. 192. 193. 238.
—, fettsaures Silberoxyd im 53.
—, Filtrieren 38 bis 42.
—, Filtrierflaschen 40. 41.
—, Fluorsalze im 5. 55.
—, Fluorwasserstoff-Methyläther im 5.
— für den Sommer 35.
— — — Winter 35.
— — die Tropen 36.
— — Ferrotypie 174.
—, Gallussäure im 53.
—, Geschichte 3 bis 8.
—, Gießflaschen 70. 71.
—, Glyzerin im 53.
—, Glyzyrrhizin im 53.
—, Guttapercha im 53.
—, Harnstoff im 53. 230.
—, hartes 66 bis 68.
—, Harz im 53. 184. 230.
—, Hellenin im 53.
—, Jodausscheidung 12. 31. 35. 57.
—, Jodkalium oder -ammonium 47.
— —, Jodoform im 53.
—, Jodstickstoff im 53.
—, Jodtinktur im 52. 227.
—, Kadmiumblech für rotes 58.
—, Kalomel für rotes 58.
—, Kampfer im 53.
—, Karbolsäure im 53.
—, Kerolein im 53.
—, Klären 39.
—, Kokosnußseife für rotes 58.
—, Konsistenz s. Viskosität.
—, Kreosot im 53.
—, Kurkuma im 53. 230.
—, Lebertran im 53.
—, Lithiumsalze im 49. 50. 209.
—, Magnesiumsalze im 46. 51.
—, Morphin für rotes 58.
—, — im 53.
—, Natriumbikarbonat für rotes 58.
—, Natriumkarbonat für rotes 58.
—, Natriumsalze im 47. 48.
—, Nelkenöl im 53.
—, Nickelsalze im 51.
Kollodium, Nitroglukose im 53.
—, phosphorigsaure Salze im 53.
—, Porträt — 67.
—, Prüfung 31 bis 33.
—, Quecksilber für rotes 58.
—, Rötung 12. 35. 57.
—, salpetersaures Uranoxyd im 53.
—, Salze für Negativ- 44 bis 51. 208.
—, Seife im 53.
—, Selbstzersetzung von jodiertem 57.
—, Silberblech für rotes 58.
—, stark konzentriertes 36.
—, Strontiumsalze im 46. 50.
—, Tabelle der für Negativ — gebräuchlichsten Salze 45.
—, Tannin im 53.
—, Terpenol im 53.
— und Photooxydation der Leukobasen 31.
—, Uransalze im 53. 217.
—, Verbrauch beim Gießen 72.
—, weiches 67.
—, Wirkung von Alkalien auf 11.
—, — — Alkalikarbonaten auf 11.
—, — — Ammoniak auf 11.
—, — — Ätzkali und Ätzkalk 58.
—, — — Benzol auf 20.
—, — — Buttersäure-Äthyläther 20.
—, Zinkblech für rotes 58.
—, Zyankalium für rotes 58.
—, Zyansilber im 55.
Kollodiumbilder auf Elfenbein 168.
— — —, Imitation 169.
— — —, Imitation s. Eburneumprozeß.
— — Email, positive 6. 8. 169.
— — Leder 172.
— — Opalglas oder Glimmer 168. 169.
—, dunkle, auf hellem Grunde 167.
—, Entwickeln mit Eisenvitriol 7.
—, — — Pyrogallol 7.
— für Xylographie 168.
—, mikroskopische 7.
—, Vergrößerungen mittels 7.
Kollodiumdiapositive 168. 169.
— auf Opalglas oder Glimmer 168. 169.
Kollodium-Eiweißverfahren 184. 185.
Kollodiumemulsion 8. 197 bis 202.
—, abziehbare -schichten 297.

Kollodiumemulsion, Ammoniumbichromat in der 227. 280.
—, Ammoniumpikrat in der 183. 285.
—, äquivalente Gewichtsmengen der Chemikalien bei der Darstellung von 205 bis 209.
—, Äthylschwefelsäure in der 226.
— auf Papier im Kopierprozeß 8. 203.
—, Baden in Silbernitratlösung 199.
—, Belichtungszeitverhältnis der gefärbten 303. 304.
—, Bildung der 204. 205. 270 u. ff.
—, Bromsalze für 209. 210. 269 bis 282.
—, Bromsalz-Überschuß, Probe auf 205. 208.
—, Bromsilber in der 8. 198. 200. 205.
—, Bromtinktur in der 227.
—, Chlorsalze in der 200. 201. 220 bis 223.
—, Chromsalze in der 227. 280.
—, direkte Färbung 241.
—, Dreifarbenautotypie mit 299 bis 301.
—, Dunkelkammerlicht für 297. 298.
—, Eisenoxalentwickler für 201.
—, Empfindlichkeit gegen farbiges Licht 289.
—, Essigsäure in der 206. 226.
—, Farbenempfindlichkeit verschiedener Sorten 288 bis 290.
—, Fehlerquellen beim Verarbeiten farbenempfindlicher 309. 310.
—, Flecken in Negativen mit 310.
— für Gemäldeproduktion 201. 296 bis 310.
— — Rasternegative (Schwarz-Weiß) 298.
—, Geschichte 8. 197 bis 202.
—, grünempfindliche 299.
—, Haltbarkeit verschiedener 226.
—, Jodstickstoff in der 227.
—, Jodtinktur in der 227.
—, Kaliumbichromat in der 227.
—, Kobaltnitrat in der 217.
—, Kochen der 236.
—, kohlensaures Silberoxyd in der 221.
—, Kollodiumwollen für 206. 207.
—, Königswasser in 216 bis 218.
—, Kupferbromid in der 227.
—, Kupferchlorid in der 227.
—, Kupfernitrat in der 217.
Kollodiumemulsion, Literatur 197.
—, Lösungsmittel 201.
— mit überschüssigem Chlorid 314. 315.
—, Monochloressigsäure in der 227.
Kollodiumemulsion nach E. Albert 201.
— — Chardon 222.
— — Eder 193. 202. 223. 272.
— — Hübl 202. 213. 224. 275. 277. 283.
— — Jonas 202. 206. 224. 269. 283. 284.
— — Singer 221.
— — Warnerke 217. 281.
— — Wolfram 202. 223.
—, orthochromatische 201. 202. 242 bis 263. 282 bis 286. 298.
—, Perchloride oder Perbromide in der 227.
—, photometrische Messung farbenempfindlicher 288 bis 290.
—, praktisches Arbeiten mit 296 bis 310.
—, Präservative für 200. 216. 221. 230.
—, Pikrate in der 283. 285. 299. 300.
—, Pikrinsäure in der 283. 285.
—, Reifen des Bromsilbers 200. 212. 213. 231. 232. 276.
—, relative Empfindlichkeit gegen weißes Licht 287. 288.
—, sehr feinkörnige 206.
—, Sensibilisatoren für 199. 200. 298.
—, Silbergehalt 295.
—, Silbernitratüberschuß 200 bis 202. 205. 208. 213. bis 219.
—, Störung der Farbenempfindlichkeit durch lösliches Bromid 227. 228.
—, Tannin in der 229. 230.
—, Übergießen der Platten mit 297.
—, Urannitrat in der 217.
—, Verbrauch beim Gießen 295.
—, Vorpräparation der Glasplatten 296. 297.
—, Wahl der Art von, für verschiedene Reproduktionszwecke 298. 299.
—, Waschen der 199. 201. 218. 272. 274.
—, Wiederauflösen trockener 38. 218.
Kollodiumemulsion, Wirkung oxydierender Substanzen auf 215 bis 217.
—, Zusätze zur 226. 227.
Kollodium-Ersatz 159.
Kollodium-Gelatine-Emulsionen 231. 232.

Kollodiumhaut, Einfluß der Porosität nnd Zerreißbarkeit auf Empfindlichkeit und Entwicklung 8.
Kollodiumnegative, Abschwächen 126 bis 128. 305.
— Aufbewahren 146.
—, Auflösungsvermögen 162. bis 166.
—, Feinheit des Silberkornes 162 bis 166.
Kollodiumnegative, Firnissen der 129 bis 145.
—, Fixieren der 111. 112.
—, Flecken 79. 80.
—, Graufärbung 308. 310.
—, Kopieren nicht fixierter 112.
—, Lackieren der 129 bis 145.
— mit Lackrissen oder Rippen 146 bis 148.
—, Retusche 142. 145.
—, Schleierbeseitigung 126 bis 128.
—, seitenverkehrte 151 bis 156. 297.
—, Struktur des Silberkornes 162 bis 166.
—, Trocknen der 129.
—, Verstärkung 107 bis 110. 113 bis 125.
Kollodiumpapier 8. 26.
— s. a. Papyroxyl.
Kollodiumplatten, Entwickeln der nassen 88 bis 106.
Kollodiumpositive auf Emailpapier 8. 167 168.
Kollodiumschicht, Abschwimmen der 38.
—, abziehbare 153. 297.
— bei Präzisionsmessungen 161.
—, Beschaffenheit der — der wichtigsten Zellulosenitrate 10.
—, chemisches und physikalisches Verhalten 31 bis 33.
—, denitrierte 11. 12.
Kollodiumschicht, Eigenschaften, Abhängigkeit von den Jod- und Bromsalzen 46. 47.
—, Einfluß von Temperatur, Stärke und Zeitdauer der Nitrierung 10. 12. 36.
—, Eintrocknen der Schicht, Mittel gegen das 86. 87.
—, Feuchthalten mit Glyzerin 184. 192.
—, — mit verschiedenen Mitteln 7. 86. 87. 184. 192.
—, Milchigwerden 11.
Kollodiumschicht, Mürbewerden d. 11. 12.
—, Verziehung 161.
—, Zerreißbarkeit 11.
Kollodium-Transfers 167.
Kollodium-Transportbilder 167. 168.
Kollodiumtrockenplatten, Zurückgehen des latenten Bildes bei 292 bis 294.
— s. Kollodiumtrockenverfahren.
Kollodiumtrockenverfahren, Geschichte 7. 8. 230.
— mit Eiweiß 7. 184. 185.
— — Gelatine 8. 231. 232.
— — Harzen 7. 8. 184.
— — Silbernitrat-Kollodium 158.
—, Tannin im 186 bis 188. 229. 230.
Kollodium- und Gelatine-Emulsionen, kombinierte 232.
Kollodiumverfahren, nasses, Literatur 43.
Kollodiumwolle 9.
—, Alkohol für 18. 35.
—, amorphe 29.
—, Aether für 34.
—, ätherische Lösung 4. 34.
—, Aufbewahrung 23. 30.
—, Ausbeute an, beim Nitrieren 28. 29.
—, Bestimmung der Feuchtigkeit 32.
—, — des Stickstoffgehaltes 32.
—, Bleichen 27 bis 30.
—, Chlorkalk zum Bleichen 27. 30.
—, Darstellung 21 bis 29.
—, Einfluß der Qualität auf die photographische Schicht 13. 14.
—, Explosionsgefahr bei schlecht verwahrter 30.
—, Fällen der 29.
— für Filme (Kinofilme) 10.
— — Kollodiumemulsionen 206. 207.
—, gefällte 29.
—, Holzzellstoff für 13. 26 bis 28.
—, Leinenfaser für 13.
—, Löslichkeit in Amylalkohol 18.
—, — — Amylazetat 19.
—, — — Äther-Alkohol 17. 34 bis 38.
—, — — Azeton 19.
—, Lösungsmittel für 17 bis 20. 34 bis 38.
— mit entfetteter Baumwolle 13. 22. 24.
— — Kalisalpeter und Schwefelsäure 24 bis 26.

Kollodiumwolle mit Salpeter- u. Schwefelsäure 21 bis 24.
—, Nitrierungsgemische für 13. 21 bis 28.
—, Nitroglukose-Zusatz 15.
—, photographisches Verhalten der verschiedenen Arten 9 bis 16.
—, Probe auf Löslichkeit 32.
—, — — Säure 32.
—, Prüfung 31 bis 33.
—, — der Faser 32.
—, Reinigung 30.
—, Stärke des Nitrierungsgemisches 10. 12. 36.
—, Temperatur bei der Herstellung 10.
—, Traubenzucker-Syrupzusatz 15.
—, Trocknen 30.
—, Verhältnis zum Bromsilber 207.
—, Verunreinigungen der 14 bis 16.
—, Viskosität 8. 11. 13. 33.
—, — Herabsetzung der 11.
—, —, Prüfung 32. 33.
—, —, Verlust der 11.
—, Zusammensetzung der verschiedenen Arten 9 bis 13.
Kollozin 103.
Kolophonium zum Abschleifen lackierter Negative 142.
Kolophonium-Terpentinöl-Retuschieressenz 143.
Kolorieren der Ferrotypen 176.
Kometen in Negativen 309. 310.
Kongorubin 258.
Königswasser in der Kollodiumemulsion 216 bis 218.
Konsistenz des Kollodiums s. Viskosität.
Kontraktion der Kollodiumschicht 161.
Konzentration der Nitrierung 10. 12.
Kopalharz im Negativlack 137.
— in der Retuschieressenz 143.
Kopieren nicht fixierter Kollodiumnegative 112.
Korallin (Aurin) 191. 258. 266.
Korngröße in Kollodiumnegativen 163 bis 165.
Kraftlose Kollodiumemulsionsnegative 310.
Kreide für alte Silberbäder 84.
Kreosot im Kollodium 53.
Krystallfirnis 18.
Kupferbromid und -chlorid in der Kollodiumemulsion 227.
— -Silbernitratverstärkung 122. 305.
Kupfernitrat in der Kollodiumemulsion 217.
Kupferoxyd, salpetersaures 77.
Kupfersalze und Ferrizyankalium zum Verstärken 123.
Kupfervirtiol im Eisenvitriolentwickler 95. 96. 102.
Kurkuma im Kollodium 53. 230.
Kuvetten zum Silbern 78. 79.

## L.

Lack, Entfernen von Negativen 149. 150.
Lack für Ferrotypen 175.
— — Ferrotypplatten, Untergrund 173.
— s. a. Negativlack, Mattlack, Firnisse.
Lackbehälter 133.
Lacke aus Kollodium 19. 20.
Lackieren der Kollodiumnegative 129 bis 145.
Lackierte Negative mit Rippen 146.
— — — Rissen s. Lackrisse.
Lackierte Platten, Abschwächen oder Verstärken 149.
Lackrisse 65. 146. bis 148.
—, Einfluß der Vorpräparation 65.
—, Restaurierung 147. 148.
—, Ursachen 65. 147. 148.
Lampenschwarz im Ferrotypielack 173.
Latentes Bild, Oxydation 293.
— —, Zerstörung durch Kohlenwasserstoff 294.
— —, Zerstörung durch Ozon 293.
— —, Zerstörung durch salpetrige Säure 293.
— —, Zurückgehen des 291 bis 294.
— — — bei Daguerreotypplatten 292.
— — — bei Kollodiumtrockenplatten 292 bis 294.
— — — bei nassen Platten 291. 292.
— — — Ursachen 293. 294.
Laternbilder s. a. Diapositive.
— Entwickler für 104.
Lavendelöl im Negativlack 137 bis 139.
Lebertran im Kollodium 53.

Leder, Kollodiumbilder auf 172.
Lederkollodium 37.
— beim Abziehen der Negative 153.
Leinenfaser für Kollodiumwolle 13.
Leinöl im Ferrotypielack 173.
Leinsamenschleim zum Feuchthalten der Schicht 87.
Leuchtgas, Wirkung auf das latente Bild 294.
Leukobasen, Photooxydation 31.
Lichtempfindlichkeit unfixierter Kollodiumplatten, Zerstörung der 112.
Lichtfilter für Dreifarbenphotographie 301 bis 303.
—, Flüssigkeits- 302. 303.
—, Folien 301. 302.
—, Gelatinefilm 301. 302.
— für Emulsionen mit Dijodfluoreszeinsilber 303.
— für Emulsionen mit Pinazyanol 303.
—, Empfindlichkeit von Kollodiumemulsionen hinter farbigen 290.
Lichthof als Entwicklungsphänomen nasser Platten 265. 266.
Lichthöfe und ihre Vermeidung 53. 265. 266.
Lichthofvermeidung durch gefärbte Emulsionschichten 53. 265. 266.
Linotypie 171.
Literatur der direkten Glaspositive 170.
— der Ferrotypie 172.
— — Herstellung des Negativkollodiums 43.
— — Kollodiumemulsion 197.
— — Pannotypie 170.
— des Bromsilberkollodiums, ältere 197.
— — nassen Kollodiumverfahrens 43.
Lithiumbromid 46. 209.
Lithiumjodid 50.
Lithiumkollodium für Strichreproduktion 50. 67.
Lithiumsalze im Kollodium 49. 50. 209.
Lokale Abschwächung 128.
Löslichkeit der Kollodiumwolle, Prüfung 32.
— des Pyroxylins 4. 5. 36.
— von Harzen 134 bis 137.
Lösungsmittel für Kollodiumemulsion 201.
Lösungsmittel für Kollodiumwolle 17 bis 20. 34. bis 38.
— — Pyroxylin 17 bis 20. 35. 36.
Löslichkeitsverhältnisse des Silbernitrats 157.

## M.

Magnesiumbromid 51.
Magnesiumjodid 51.
Magnesiumlicht, Empfindlichkeit von Kollodiumemulsionen usw. gegen 287. 288.
Magnesiumnitrat zum Feuchthalten der Schicht 86.
Magnesiumsalze im Kollodium 46. 51.
Marmorflecken 80.
Mastix im Negativlack 135.
Matrizen s. Negative.
Mattlack 144.
—, Durchsichtigmachen 145.
Mattolein 142, 143.
Medaillonferrotypen 177.
Melainotypie 171. 173.
Melainotypieplatten 173.
Methylalkohol 18.
— als Lösungsmittel für Kollodiumwolle 18.
— im Entwickler 97.
—, Unlöslichkeit von Schießbaumwolle in 18.
Methylviolett 53. 258.
Methylviolettfilter 266.
Metolentwickler 106.
Metol-Silberverstärkung 109. 308. 309.
Mikroskopische Bilder auf Kollodium 7.
Milchglas s. Opalglas.
Milchigwerden der Kollodiumschicht 11.
Milchsaures Silberoxyd 76.
Milchzucker im Entwickler 103.
Momentkollodium 53.
Monobromfluoreszein 244. 299.
Monochloressigsäure in der Kollodiumemulsion 227.
Morphin als Präservativ 186. 230.
— im Entwickler 104.
— im Kollodium, essigsaures 53.
— zum Einfärben von rotem Kollodium 58.

Multiplikatorapparate für Ferrotypie 176. 179.
Mürbewerden der Kollodiumschicht 11. 12.
Murexid 115.

N.

Naphtalinrot 258.
Nasses Kollodiumverfahren s. Kollodiumverfahren.
Natriumbikarbonat für rotes Kollodium 58.
Natriumferrosulfat als Entwickler 99.
Natrium-Kadmiumjodid 45.
Natriumkarbonat für rotes Kollodium 58.
Natriumsalze im Kollodium 47. 48.
Natriumsulfantimonat = Schlippes Salz 120.
Natriumsulfit zum Schwärzen beim Verstärken 116.
Natriumthiosulfat zum Fixieren 111.
Negative, Ablackieren 149. 150.
—, Abziehen 151 bis 156. 297.
—, Einfluß von Feuchtigkeit auf lackierte 146.
—, Eisenvitriolentwickler für kontrastreiche 96.
—, Fehler in 79, 80. 148. 309. 310.
—, Gummieren 145.
—, Herstellung sehr dichter 119.
—, Jodsilberausscheidung 75. 76.
—, Kometen in 309. 310.
—, kraftlose 310.
—, Lackieren 129 bis 142.
— mit Silberbad auf Albumin 159.
— — — auf Gelatine 159.
— — — auf jodierten Firnissen 159.
— — — auf Kasein 159.
— — — auf Kieselsäure 160.
— — — auf Zellulose 159.
—, seitenverkehrte 151 bis 156. 297.
Negativkollodium, Aufgießen 69 bis 72.
—, —, Gestell zum 71.
—, Autotypie- 49. 50. 51. 66. bis 68. 207.
—, Beschleuniger für 53. 55. 58. 77.
—, bromierter Alkohol im 52.
—, Bromwasserstoffsäure im 52.
—, Doppelsalze für 44 bis 51. 208.
Negativkollodium, Eisensalze für 48. 51.
—, Essigsaure Salze im 53.
—, Farbstoffe im 53. 243. 264. 265.
— für Halbtonnegative 66 bis 68.
—, gesalzenes s. jodiertes.
—, hart arbeitendes 66. 67. 68.
—, jodiertes 37. 44. 66 bis 68.
—, Jodierungsflüssigkeit 66 bis 68.
—, Literatur der Herstellung 43.
—, orthochromatisches 53.
—, Porträt- 67.
—, Quantität der Jod-Bromsalze 56.
—, Restauration von zersetztem 57. 58.
—, Salze zur Herstellung des 44 bis 51.
—, Strichreproduktions- 66. 68l.
—, verschiedene Zusätze zum 53.
—, Vorschriften für Herstellung 66 bis 68.
—, weich arbeitendes 67.
—, Wirkung von freiem Jod oder Brom im 52.
—, Zersetzung 57. 58.
Negativlacke 129 bis 142.
—, Fehler 164.
—, Kaltlacke 140 bis 142.
—, Materialien für 134 bis 137.
—, Vorschriften zur Herstellung 137 bis 142.
—, Warmlacke 137 bis 139.
Negativsilberbad s. Silberbad.
Negativverfahren mit Silbernitrat-Kollodium 157 bis 159.
—, umgekehrtes 158.
Nelkenöl im Kollodium 53.
Nesselfaser für Kollodiumwolle 13.
Netzstruktur in Kollodiumemulsionsnegativen 310.
Neutralisieren alter Silberbäder 84.
Nickelnitrat zum Feuchthalten der Schicht 86.
Nickelsalze im Kollodium 51.
Niederschlag des Silbers beim Entwickeln, Farbe 89. 101.
Nigrosin 250.
Nitrate s. a. salpetersaure Salze.
Nitrieren, Gefahren bei — der Baumwolle 28.
—, Temperatur beim 10. 12. 36.

Nitrierung, Einfluß auf die Nitrozellulose 9. 13.
—, — von Temperatur, Stärke, Zeitdauer 10. 12. 36.
—, Konzentration 10. 12.
— mit Schwefelsäure und Kaliumnitrat 13. 24. bis 26.
— mit Schwefelsäure und Salpetersäure 13. 21 bis 24.
Nitrierungsgemische für Kollodiumwolle 13. 21 bis 28.
— im Großbetrieb 13. 21 bis 24.
Nitrite s. a. salpetrigsaure Salze.
Nitrogelatine im Entwickler 104.
Nitroglyzerin im Entwickler 104.
Nitroglukose 15. 53.
— im Negativkollodium 53.
—, Zusatz zur Kollodiumwolle 15.
Nitropheningelb 257.
Nitro-Zellstoff für photographische Zwecke 26 bis 28.
Nitrozellulose 9.
—, Nitrierung, Einfluß der 9. 13.
—, Transport 33.
—, Viskosität 9. 11.
—, —, Verminderung 9. 11.
— Wirkung von Eisessig 19.

O.

Oenin 261.
Ofen zum Erwärmen der Platten 131. 132.
Öffnen der Poren der Kollodiumhaut 189. 229.
Opalglas, Diapositive auf 168. 169.
Orangefilter 303.
Orangekorallin 191.
Organische Jodierungssalze für Kollodium 51.
— Präservative 7. 186. 230.
— Säuren im Entwickler 100 bis 102.
— Substanzen im Entwickler 103.
— — in alten Silberbädern 84. 85.
— — in alten Silberbädern, Kaliumpermanganat gegen 84. 85.
Orlean 258.
Orthochrom 250. 253.
Orthochromatische Gemäldephotographie 192. 193. 280. 296 bis 310.
Orthochromatische Kollodiumemulsion 201. 202. 242 bis 263. 282 bis 286.
— Negativkollodien 53.
Orthochromatisches Bromsilberkollodium 282.
Orthochromplatte, Verhalten gegen farbiges Licht 289.
Ossa sepiae 142.
Oxalsaures Eisen (Eisenoxalat) 201.
Oxalsäure im Entwickler 102.
Oxydation des latenten Bildes 293.
Oxydierende Substanzen, Wirkung auf Kollodiumemulsion 215 bis 217.
Oxyhämoglobin 263.
Oxymel zum Feuchthalten der Schicht 87.
Ozon, Zerstörung des latenten Bildes durch 293.

P.

Palladiumchlorid als Verstärker 124.
Panchromatische Sensibilisatoren 250 bis 255.
— Sensibilisierung 301.
Pannotypie 171. 172.
Pantochrom 253.
Papier mit Kollodiumemulsion 311. 312.
— zum Abziehen von Negativen 154.
Papiermaché, Bilder auf 172.
Papyroxyl 13.
—, Herstellung 26.
Partielle Abschwächung 128.
Pentantrozellulose 10 bis 12.
Perbromide und -chloride in der Kollodiumemulsion 227.
Permanganatabschwächer 127. 128.
Peroxyde im Äther 34.
Pflanzenfarbstoffe, Sensibilisierungsspektren der 258 bis 263.
Phlox, Farbstoffe aus rotem 262.
Phloxin 247. 248.
Phönixplatten 173.
Phosphorigsaure Salze im Kollodium 53.
Photog ne 198.
Photographie auf Eisenblech s. Ferrotypie.
Photographie-Automaten 178.
Photomikrographie mit Taupenotplatten 189.
Photooxydation der Leukobasen 31.

Photoplastographie 72.
Photoxylin 13. 26 bis 28.
—, Herstellung 26 bis 28.
—, Viskosität 28.
—, Zaponlack aus 28.
Pigmentdruck, Halbtonnegative für 307 bis 309.
Pikrinsaures Ammonium 264.
— — in der Kollodiumemulsion 283. 285.
Pikrinsäure in der Kollodiumemulsion 283. 285. 299. 300.
Pirazolgelb 265.
Pinachrom 237. 239. 240. 248. 250. 253. 281. 299. 301.
—-Platte, Verhalten gegen farbiges Licht 289.
Pinachromblau 239. 255.
—-Platte, Verhalten gegen farbiges Licht 289. 290.
Pinachromviolett 239. 255. 301.
— -Platte, Verhalten gegen farbiges Licht 289.
Pinaflavol 256.
Pinaverdol 239. 240. 250. 252. 254. 299. 301.
— -Kollodiumemulsion für Dreifarbenautotypie 301.
— -Platte, Verhalten gegen farbiges Licht 289.
Pinazyanol 237. 239. 240. 248. 253. 254. 299 bis 302.
— -Platte, Verhalten gegen farbiges Licht 289.
Pinazyanolblau 255.
— -Platte, Verhalten gegen farbiges Licht 289.
Plain Collodium 34.
Platinsalze beim Verstärken oder Tonen 123.
Plattenhalter beim Aufgießen von Kollodium 71.
Polierballen 61.
Polieren der Glasplatten 59. 60.
Poliermittel 60. 61.
Poren der Kollodiumhaut, Offenhalten 229.
— — — ‚Öffnen mit Alkohol 189. 229.
Porosität der Kollodiumhaut, Einfluß auf Empfindlichkeit usw. 8.
Porträtaufnahmen mit Bromsilberkollodium 201.
Porzellanphotographie 167.
Positive, direkte auf Glas 170. 171.
—, — — Wachsleinwand 171. 172.
—, — in der Kamera 170 bis 179.
— Kollodiumbilder auf Email 6. 167 bis 169.
Präservative für das Kollodiumverfahren 7. 186. 230.
—, Aloetinktur 230.
—, Aeskulin 230.
—, Curcumatinktur 230.
—, Dextrin 186.
—, Eiweiß 230.
—, für Kollodiumemulsion 200. 216. 221. 230.
—, Gallussäure 186. 230.
—, gebrannter Kaffee 186.
—, Gelatine 186. 230.
—, gerbstoffhaltige Dekokte 186.
—, Gummiarabikum 186. 230.
—, — und Gallussäure 186.
—, Harnstoff 230.
—, Harze 230.
—, Honig 7.
—, Karamel 186.
—, Karminschwefelsäure 230. 266.
—, Morphin 186. 230.
—, organische 7. 186. 230.
—, Salicin 230.
—, Tee 186.
Präzisionsmessungen mit Kollodiumschichten 161.
Primrose 247. 248.
Probe auf Silber- oder Bromsalz-Überschuß 208.
Projektionsbilder mit Badekollodiumplatten 189.
Prüfung des Kollodiums 31 bis 33.
— — — s. a. Viskosimeter.
— von Kollodiumwolle 31 bis 33.
— — — auf Fasern 32.
— — — auf Löslichkeit 32.
— — — auf Säure 32.

Punkte in Kollodiumemulsionsnegativen 309. 310.
Putzballen 51.
Putzbrett 61. 62.
Putzrahmen 61. 62.
Pyro s. Pyrogallol.
Pyrogallol-Entwickler 7. 104. 105.
— —, alkalischer 8. 188.
— —, ammoniakalischer 201.
— —, Apfelsäure im 105.
— —, mit kohlensaurem Ammoniak 225.
— —, neutraler, ohne Silberzusatz 187.
— —, Zusätze 105.
Pyrogallol-Silberverstärker 105. 108.
Pyrogallussäure s. Pyrogallol.
Pyroxylgummi 14 bis 16.
Pyroxylin 3.
—, Aufbewahren in destilliertem Wasser 23. 30.
—, Darstellung 21 bis 29.
—, Einfluß der Qualität auf die photographische Schicht 13.
—, Gehalt an Pyroxylgummi 15.
—, Geschichte 3 bis 8.
—, Herabsetzung der Viskosität durch Methylalkohol und Chlor 11.
—, Lichtempfindlichkeit der Schichte, Abhängigkeit vom 14.
—, Löslichkeit 4. 5. 36.
—, Lösungsmittel 17 bis 20. 35. 36.
—, Nitrierungsgemische für 13. 21 bis 28.
—, Quantität für Kollodien 36.
—, Transport 33.
—, Verhalten verschiedener Arten gegen Äther und Alkohol 14
—, Verunreinigungen 14 bis 16.
—, Zerfall des, Reaktion 12.

## Q.

Qualität der Kollodiumwolle, Einfluß auf die Schicht 13. 14.
Quantität der Jod-Bromsalze im Kollodium 56.
Quecksilber für rotes Kollodium 58.
Quecksilberchlorid in der Ferrotypie 175.
— zur Erzielung schöner Weißen 114. 171. 175.
Quecksilberchlorid zur Erzielung schöner Weißen, s. a. Alabasterflüssigkeit.
Quecksilberchloridverstärkung 114 bis 117.
—, Schwärzen mit Ammoniak 115.
—, Schwärzen mit Natriumsulfit 116.
Quecksilberchlorür s. Kalomel.
Quecksilberjodid, salpetersaures 77.
Quecksilberverstärkung, kombinierte 119.
Quecksilberzyanabschwächer 127.

## R.

R-Farbstoff 298.
Rapidentwickler mit Ferroazetat 100.
— — Oxalsäure 102.
— — Salizylsäure 102.
Rapidfiltergelb 265.
Rasternegativ s. a. Autotypie-Negative.
—, Jodierung für 66. 68.
— mit Kollodiumemulsion 298.
Rauhschleifen lackierter Negative 142.
Reaktion des Pyroxylinzerfalls 12.
Reduktionsflecken 80.
Reifen des Bromsilberkollodiums mit Silbernitratüberschuß 200. 212. 213. 231. 232. 276.
Reinigen der Glasplatten 59.
Kollodiumwolle 30.
Reißen der Kollodiumschicht 11.
— — — s. a. Lackrisse.
Reproduktionsverfahren, Farbensensibilisatoren für 53. 191 bis 193. 241 bis 263.
Restauration von alten Silberbädern 82 bis 85.
— — Lackrissen 147. 148.
— — rotem Kollodium 57. 58.
Retusche der Kollodiumnegative 142. 145.
Retuschieressenz 142. 143.
Retuschierfirnis 139.
Rhodamin 247.
Rizinusöl im Lederkollodium 37.
— — Negativlack 136.
Rohkollodium, Herstellung 34.
Rohmaterialien für Negativlacke 134 bis 137.
Rohrzucker im Entwickler 103.
Rollkassette 311. 312.

Rose bengale 247. 248.
Rotdruckplatte für Dreifarbenautotypie 299.
— für Dreifarbenautotypie, Grünfilter 299. 302.
Rotempfindliche Kollodiumemulsion 299.
Rotfilter 302.
Rotsensibilisatoren 248 bis 255.
Rötung des Kollodiums durch Jodausscheidung 12. 34. 57.
— — — Gegenmittel 57. 58.
Rüben, Farbstoffe aus roten 262.

S.

Safflorot 258.
Salicin als Präservativ 230.
Salizylsäure im Entwickler 102.
Salpeter im Entwickler 101.
— -Äther im Entwickler 104.
Salpetersaure Salze im Entwickler 100. 101.
Salpetersaurer Baryt 77.
Salpetersaures Blei im Entwickler 101.
— Eisenoxydul 101.
— Quecksilberoxyd 77.
— Uranoxyd im Kollodium 53.
Salpetersäure im Entwickler 102. 105.
— — Silberbad 74.
Salpetersäure-Abspaltung in Kollodiumemulsionen 32.
Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemische s. Säuregemische.
Salpetrige Säure, Zerstörung des latenten Bildes durch 293.
Salpetrigsaure Salze im Kollodium 53.
Salpetrigsaures Kali zum Behandeln der belichteten Platte 87.
— Silberoxyd 76.
Salze für Negativkollodium 44 bis 51. 53.
Sammeln der Waschwässer 93. 94.
Sandarak 134.
— im Negativlack 138. 139.
Sandarak-Jodsilberemulsion 198.
Sauerhonig zum Feuchthalten der Schicht 87.
Säuregemische für Kollodiumwolle, Stärke der 10 bis 13.
— — —, Vorschriften 21 bis 28.
Säuregemische, Wasserzusatz 11.
Säureprüfung der Kollodiumwolle 32.
Säureviolett (Alkaliviolett) 250.
Säurezusatz zum Entwickler 100 bis 102. 105.
Schellack 134.
Schellackfirnis 138. 139.
—, wässeriger 141. 142.
Schellackjodsilberemulsion 198.
Schichte, Mittel gegen das Eintrocknen 86. 87.
Schießbaumwolle 3.
—, Geschichte 3.
—, Herstellung 3.
—, Nitrierung 9. 13.
—, s. a. Kollodiumwolle.
—, Zusammensetzung 9. 10.
Schleierbeseitigung bei Kollodiumnegativen 126 bis 128.
Schleierbildung bei Kollodiumemulsionsplatten 309.
— von Bromsalzen in der Kollodiumemulsion 210.
Schleierwidrige Mittel für Kollodiumemulsionen 210.
Schleuderapparat 230.
Schlippes Salz beim Verstärken 120.
Schlußplatte für Vierfarbendruck 301.
Schnellphotographie s. a. Ferrotypie.
— auf Trockenplatten 179.
Schrumpfung der Kollodiumschicht 161.
Schutzüberzüge für Emulsionsnegative 306.
Schwarzdruckplatten, panchromatische 255. 301.
Schwarz-Weiß-Reproduktion mit Kollodiumemulsion 298.
Schwärzen beim Verstärken 115.
— — — mit Ammoniak 115.
— — — mit Entwicklern 119. 123.
— — — mit Fixiernatron-Goldlösung 116.
— — — mit Natriumsulfit 116.
— — — mit Schwefelammonium 118.
— — — mit Schwefelnatrium 120. 123.
— — — mit Zyansilber-Zyankalium 116.

Schwärzung der Kollodiumnegative 166.
Schwefelammonium zum Schwärzen beim Verstärken 118. 120.
Schwefelkohlenstoff 137.
Schwefelnatrium zum Schwärzen beim Verstärken 118. 120.
Schwefelsaures Eisenoxydulammoniak 88. 99. 101.
Schwefelsäure für Pyroxylin 21 u. ff.
— im Entwickler 101. 105.
— und Kaliumnitrat zum Nitrieren 13.
— — Salpetersäure zum Nitrieren 13.
Schwefelsilber, Verstärkung durch 119.
Schwefelwasserstoff, Wirkung auf das latente Bild 294.
Schwefelzyanammonium zum Fixieren 112.
Seidenpapier für Kollodiumwolle 13.
—, Nitrieren von 24.
Seife im Kollodium 53.
Seitenverkehrte Negative 151 bis 156. 297.
Selbstzersetzung von jodiertem Kollodium 57.
Sensibilisatoren, Akridingelb 257. 300.
—, Akridinorange 240. 254. 300. 301.
—, Aldehydgrün 258.
—, Anilinrot 53. 258.
—, Äthyleosin 193. 246.
—, Äthylrot 237. 248. 253.
—, Äthylviolett 237. 239. 249. bis 255.
—, Äthylzyanin 249.
—, Auramin O 257.
—, „Auto“ 298.
—, Baumwollgelb 257.
—, Blattgrün s. Chlorophyll.
—, Blutfarbstoffe 263.
—, Canary Yellow 257. 300.
—, chemische s. Präservative.
—, Chinin 201. 222. 223.
—, Chinolinblau s. Zyanin.
—, Chinolinrot 249.
—, Chinozyanine 250 bis 255.
—, Chlorophyll 191. 258. 260. 261.
—, Chrysanilin 257.
—, Cinchonin 222.
—, Cotton Yellow 257.
—, Curcumin 53. 262.
Sensibilisatoren, Diaminfarbstoffe 258.
—, Diäthylzyanin 248.
—, Dijodfluoreszein 247. 298 bis 300. 302.
—, Dizyanin 239. 255.
—, Eosin 53. 192. 228. 241. 244 bis 247. 284.
—, Eosinsilber 202. 241. 245. 246. 282. 286. 298. 299. 302.
—, Cosinsilber-Zyaningemisch 249.
—, Erythrosin 247. 284.
—, Erythrosinsilber 284.
—, Fluoreszein 237. 240. 243. 247. 248.
—, Fluoreszeinkalium 300.
—, Fluoreszeinnatrium 300.
—, Fluoreszeinsilber 240.
— für Kollodiumemulsion 199. 200. 298.
—, Gallussäure 200.
—, gelbe unwirksame Farbstoffe 258.
—, Glycinrot 258.
—, Hämatoporphyrin 263.
—, Hämin 263.
—, Homokol 253.
—, Indulin 250.
—, Isocol 248.
—, Isozyaninäthylsulfat s. Homokol.
—, Isozyanine 238. 250 bis 255.
—, Kanarin 240. 258.
—, Karmin 258.
—, Kongorubin 258.
—, Korallin (Aurin) 191. 258. 266.
—, Methylviolett 53. 258.
—, Monobromfluoreszein 244. 299.
—, Naphtalinrot 258.
—, Nigrosin 250.
—, Nitropheningelb 257.
—, Oenin 261.
—, Orangekorallin 191.
—, Orlean 258.
—, Orthochrom 250. 253.
—, Oxyhämoglobin 263.
—, panchromatische 250 bis 255.
—, Pantochrom 253.
—, Pflanzenfarbstoffe als 258 bis 263.
—, Phloxin 247. 248.
—, Pikrinsäure 283. 285. 298. bis 300.
—, Pinachrom 237. 239. 240. 248. 250. 253. 281. 299. 301.
—, — -Blau 239. 255.

Sensibilisatoren, Pinachrom-Violett 239. 255. 301.
—, Pinaflavol 256.
—, Pinaverdol 239. 240. 250. 252. 254. 299. 301.
—, Pinazyanol 237. 239. 240. 248. 253. 254. 299 bis 302.
—, Pinazyanolblau 255.
—, Primrose 247. 248.
—, „R"-Farbstoff 298.
—, Rhodamin 247.
—, Rose bengale 247. 248.
—, Safflorrot 258.
—, Säureviolett (Alkaliviolett) 250.
—, spektrographisches Verhalten der 238 bis 240.
—, Tannin 200.
—, Tetrabromfluoreszeinnatrium s. Eosin.
—, Tetrajodfluoreszeinnatrium s. Erythrosin.
—, Thiazolgelb 240. 256. 257. 300.
—, Titangelb 257.
—, Traubenzucker 200.
—, Zyanin 248.
Sensibilisieren der kollodionierten Platten 73 bis 85. s. a. Silbern.
Sensibilisierende Wirkung von Farbstoffen, spekt ographisches Verhalten 238 bis 240. 243 bis 263.
Sensibilisierung durch Pflanzen- und Blut-Farbstoffe 258 bis 263.
Sensibilisierungslösungen für käufliche Kollodiumemulsion 250.
Sensibilisierungsspektren der Pflanzenfarbstoffe 258 bis 263.
Silberazetat 74.
Silberbad, Ansäuern 74
—, Borsäure im 74.
—, Chlorsäure im 74.
—, chlorsaures Silberoxyd im 76.
—, Essigsäure im 74.
—, essigsaures Silberoxyd im 76.
—, Fluorsilber im 76.
— für Negativkollodium 73 bis 85.
—, Gallussäure im 77.
—, Gelatine im 87.
—, Jodzusatz im 74.
—, milchsaures Silberoxyd im 76,
Silberbad, salpetersaurer Baryt im 76. 77.
—, salpetersaures Kupferoxyd im 77.
—, — Quecksilberoxyd im 77.
—, — Uranoxyd im 77.
—, Salpetersäure im 74.
—, salpetrigsaures Silberoxyd im 76.
—, Silberoxyd in Ammoniumnitrat 76.
—, überchlorsaures Silberoxyd im 76.
—, Zinknitrat im 86.
—, Zucker im 87.
—, Zyankalium für altes 84.
Silberbad-Kuvetten 78. 79.
Silberbäder, Abdampfen alter 85.
—, Abstumpfen alter saurer 83. 84.
—, Eigenschaften alter 82 bis 85.
—, Inhalt alter 82. 84.
—, Kreide in alten 84.
—, Neutralisieren alter 84.
—, organische Substanzen in alten 84.
—, — — ,Kaliumpermanganat gegen 84. 85.
— Restaurierung alter 83 bis 85.
—, Sonnen alter 84.
Silberbild, Überführung in Jodsilber und dann in Schwefelsilber als Verstärkung 119.
Silberblech für rotes Kollodium 58.
Silberchromatprobe 209.
Silbergehalt des Bades, Prüfung mit Argentometer 82.
— von Bromsilber-Kollodiumschichten 295.
Silberkorn der Kollodiumnegative, Struktur und Feinheit 162 bis 166.
Silberlösung, ammoniakalische 12.
Silbern, Dauer des 80.
— der belichteten Platte 87.
— — Platten 73 bis 85.
—, Fehler beim 79. 80.
— in Tassen 79 bis 81.
— mit zwei oder drei Bädern 83.
—, Verbrauch an Silber beim 81
Silberniederschlag in der Kollodiumemulsion 204 bis 206.
Silbernitrat, geschmolzenes und kristallisiertes s. Silbern.
— Löslichkeitsverhältnisse 157.

Silbernitratüberschuß in der Kollodiumemulsion 200 bis 202. 205. 208. 213 bis 219.
—, Beseitigung 220 bis 223.
—, Probe auf 205. 206.
—, Wirkung verschiedener Bromsalze 209. 210.
Silbernitrat-Ammoniak im Bromsilberkollodium 223. 224.
Silbernitratkollodium 157 bis 159.
Silbernitrat-Kupferbromidverstärker 122.
— -Pyrogallol- usw. Verstärker 105. 108 bis 110.
Silbernitrit 76.
Silberoxyd, chlorsaures 76.
—, essigsaures 76.
—, fettsaures 53.
— in Ammoniumnitrat 76.
—, kohlensaures im Silberbade 74.
—, — in Kollodiumemulsionen 221.
—, milchsaures 76.
—, salpetrigsaures 76.
—, überchlorsaures 76.
—, Wirkung auf alte Silberbäder 84.
Silbertrijodid 294.
Silberverstärkung 105. 108.
Silberverbrauch von Kollodiumemulsionen 295.
Silberzusatz zum Entwickler 87.
Soda im alten Kollodium 57. 58.
— im Entwickler mit Pyrogallol 201.
Sommerkollodium 35.
Sonnen alter Silberbäder 84.
Sonnenlicht zum Verstärken 124.
Spektrographische Untersuchung von Bromsilberkollodium 210.
Spektrum, Verhalten von Jod-, Brom- und Chlorsilber gegen das 232 bis 240.
Stärkezucker s. Traubenzucker.
Steigerung der Lichtempfindlichkeit von Bromsilberkollodium 214. 215.
Stickoxyd im Entwickler 102.
Stickstoffgehalt der Kollodiumwolle, Bestimmung 32.
Streifenbildung in Kollodiumemulsionsnegativen 309.
Strichreproduktionen, Eisenvitriolentwickler für 96.
Strichreproduktionen, Kollodium für 50. 66. bis 68.
—, Lithiumkollodium für 50. 67.
—, Verstärken mit Kupferbromid-Silbernitrat 122.
—, Verstärker mit Quecksilberjodid 117.
—, verstärkte, mit Blei 120 bis 122. 305.
—, — Nachbehandlung mit Graphit 125.
Strontiumchlorid 51.
Strontiumjodid 50.
Strontiumsalze im Kollodium 46. 50.
Struktur des Silberkornes von Kollodiumnegativen 162 bis 166.
Sublimat s. Quecksilberchlorid.
Sulfitzellstoff für Kollodium s. Photoxylin.

## T.

Tannin als Sensibilisator 200.
— im Entwickler 105.
— im Kollodium 53.
— in der Kollodiumemulsion 229. 230.
Tanninirockenplatten, Zurückgehen des latenten Bildes 292.
Tanninverfahren 186 bis 188. 229. 230.
— mit alkalischer Pyrogallolentwicklung 188.
Tartrazin als Dämpfungsfilter 265.
Tassen, Silbern in 79 bis 81.
Täublinge, Sensibilisierungsfarbstoff der 263.
Tauchhaken 78. 80.
Tauchlack s. Zaponlack.
Taupenot's Trockenverfahren 7. 184 bis 190.
— —, Entwickler beim 187.
— — für Diapositive 189. 190.
— — — Photomikrographie 189.
— — — Stereoskope 190.
— —, Haltbarkeit der Platten 187.
— —, Tonbad 189.
Tee als Präservativ 186.
Teilplatten für Dreifarbenauotypie, Herstellung 299 vis 301.
Temperatur bei Herstellung der Kollodiumwolle 10.
— beim Nitrieren 10. 12. 36.
Temperatureinfluß beim Entwickeln 98. 99.

Terpenol im Kollodium 53.
Terpentin als Retuschiermittel 142. 143.
— im Negativlack 136.
—, venetianischer 136.
Terpentinöl, Wirkung auf Kollodium 20.
Tetrabromfluoreszeinnatrium 53. 192. 228. 241. 244 bis 247. 284.
Tetrachlorkohlenstoffkaltlack 141.
Tetrajodfluoreszein 247. 284.
— -Silber-Kollodiumemulsion 284.
Tetranitrozellulose 10. 11. 12.
Thiazolgelb 240. 256. 257. 300.
Thymianöl im Negativlack 138.
Titangelb 257.
Tonerde s. a. Alaun.
Transport des Pyroxylins 33.
Traubenzucker als Sensibilisator 200.
Traubenzucker-Syrupzusatz zur Kollodiumwolle 15.
Trinitrozellulose 10. 11. 12.
Trockene Kollodiumemulsion, Wiederauflösen 38. 218.
Trockenflecke 86.
Trockenplatten mit Bromsilberkollodium 197 bis 202.
Trockenverfahren 7. 183 bis 190.
Trocknen verstärkter Platten 117.
— von Kollodiumnegativen 129.
— — Kollodiumtrockenplatten 229.
— — Kollodiumwolle 30.
Tropen, Kollodium für die 36.

## U.

Überchlorsäure im Pyrogallolentwickler 105.
Überchlorsaures Silberoxyd 76.
Übermangansaures Kali s. Kaliumpermanganat.
Übertragen abgezogener Negative auf Glas 154. 155.
— des Kollodiumbildes auf Wachsleinwand 172.
Ultraviolett, Absorption durch Äskulin 266.
—, Verhalten von Bromsilberkollodium gegen 238.
—, — von Jod- und Jodbromkollodium gegen 238.
Umbra im Ferrotypielack 173.
Umgekehrte Negative s. Negative, seitenverkehrte.
Unionplatten 173.
Universalemulsion für Dreifarbenautotypie 301.
Unterbrechung der Entwicklung 93.
Unterguß bei der Platten-Vorpräparation 62 bis 65.
Unterphosphorigsaures Natron im Kollodium 53.
Unterschwefligsaures Ammonium zum Fixieren 112.
Untersuchung von Bromsilberkollodium, spektrographische 210. 235.
Urannitrat im Bromsilberkollodium 217.
Uranoxyd im Kollodium, salpetersaures 53. 77.
Uranoxydul im Entwickler, schwefelsaures 103.
Uransalze zum Verstärken 123.
Ursachen des Zurückgehens des latenten Bildes 293. 294.
— von Lackrissen 56. 147. 148.

## V.

Verbindungen, komplexe s. Doppelsalze.
Verbrauch an Entwickler 99.
— — Kollodium 72.
— — Lack 133.
— — Silberbad 81.
— von Bromsilberkollodiumemulsion 295.
Vergrößerungen mittels des Kollodiumverfahrens 7.
Vermeidung von Lichthöfen 265. 266.
Verstärkung der Autotypienegative 122. 123. 305. 306.
— — Negative, chemische, mit Quecksilberchlorid 6. 114 bis 117.
— — —, chemische, Geschichte 6.
— — — mit Edinol-Silbernitrat 110.
— — — mit Hydrochinon-Silbernitrat 108. 109.
— — — mit Metol-Silbernitrat 109. 308. 309.
— — — mit Pyrogallol-Silbernitrat 105. 108.

Verstärkung der Negative mit Silber nach dem Fixieren 113. 114.
— — — mit Silber vor dem Fixieren 107 bis 110.
— — — nach dem Fixieren 110. 113. bis 125.
— — — vor dem Fixieren 107 bis 110.
— durch Sonnenlicht 124.
— — Überführung des Silberbildes im Jodsilber und dann in Schwefelsilber 119.
—, Gallusäure bei der 119.
—, kombinierte Quecksilber- 119.
— lackierter Platten 149.
— mit Bleisalzen 120 bis 122. 305.
— mit Ferrizyankalium und Uran- oder Kupfersalzen 123.
— — Gold- und Platinsalzen 123.
— — Graphit 125.
— — Iridiumchlorid 124.
— — Kupferbromid und Silbernitrat 122.
— — Palladiumchlorid 124.
— — Quecksilberchlorid 114 bis 117.
— — Quecksilberjodid 117 bis 119.
— — Schlippes Salz 120.
— — Uransalzen 123.
Verunreinigungen der Kollodiumwolle 14 bis 16.
— des Pyroxylins 14 bis 16.
Verziehung der Kollodiumschichten 161.
Vierfarbenphotographie 301. 302.
Vignetten für Ferrotypie 177. 178.
Viktoriaformat 176.
Violettfilter 302.
Viskosimeter 32. 33.
Viskosität der Kollodiumwolle 8. 11. 13. 33.
— — —, Herabsetzung 11.
— — —, Prüfung 32. 33.
— — —, spezifische 33.
— — —, Verlust durch Denitrierung 11.
— des Photoxylins 28.
Vorbereiten der Glasplatten für das nasse Kollodiumverfahren 59 bis 65.
Vorpräparation der Glasplatten und Mittel hierfür 62 bis 64.
Vorpräparation der Glasplatten, Einfluß auf die Verziehung von Kollodiumschichten 161.
— — — und Lackrisse 65. 147.

## W.

Wachsleinwand, Photographie auf 171. 172.
—, — s. a. Pannotypie.
Wachslösung im Kollodium, alkoholische 53.
Warme Entwickler 99.
Wärme s. Temperatur.
Warmlacke 137 bis 139. 306.
Waschen der Kollodiumemulsion 199. 201. 218. 272. 274.
Waschwässer, Sammeln der silberhaltigen 93. 94.
Wassergehalt, Einfluß auf das Kollodium 37.
Wasserglas im Entwickler 104.
Wässeriger Negativfirnis 141. 142.
Wasserstoffsuperoxyd im Äther, Wirkung auf Kollodium 34.
Wein, Chlorophyll aus wildem 261.
Weingeist für Ätheralkoholgemische 17. 35.
Weintrauben, Farbstoff aus schwarzen 261.
Weinsäure im Entwickler 97. 105.
— — Pyrogallolentwickler 105.
Weinsaures Eisenoxydulammoniak 314.
Wiederauflösen trockener Kollodiumemulsion 38. 218.
Wiederherstellung s. Restauration, Restaurierung.
Winterkollodium 35.
Wirkung vom Silberoxyd auf alte Silberbäder 84.
Wischschleier bei Kollodiumemulsionsnegativen 309.

## X.

Xantho-Kollodium 53.
Xanthophyll 261.
Xylographie, Kollodiumbilder für 168.
Xyloidin 3.

## Z.

Zaponlack 19. 26. 28.
— aus Photoxylin 28.
Zeitpunkte des Silberns kollodionierter Platten 77.
Zelloidinwolle, Scherings 11.
Zellstoff für Kollodiumwolle s. Photoxylin
Zellulose 9. 10.
— als Kollodiumersatz 159.
—, Auflösen mit Dioxan 20.
—, Formel der 9. 10.
Zellulosedinitrat 10. 11. 12.
—, Löslichkeit 19.
Zellulosehexanitrat 10.
—, Löslichkeit 18. 19.
Zellulosenitrat 9.
Zellulosenitrate, Beschaffenheit der Schicht 10.
—, Tabelle der Eigenschaften der wichtigsten 10.
Zellulosepentanitrat 10. 11. 12. 14.
—, Löslichkeit 18. 19.
Zellulosetetranitrat 10. 11. 12. 14.
—, Löslichkeit 18. 19.
Zellulosetrinitrat 10. 11. 12. 14.
—, Löslichkeit 19.
Zentrifugieren der Kollodiumtrockenplatten 230.
Zerfall des Pyroxylins, Reaktion 12.
Zerfließliche Salze s. Hygroskopische Salze.
Zerreißbarkeit der Kollodiumschicht 11.
Zersetzung von Jodsilber im Licht 294.
— — Negativkollodien 57. 58.
Zerstörung des latenten Bildes f. Latentes Bild.
— von Grünschleier 118.
Zimmetöl im Entwickler 104.
Zinkblech für rotes Kollodium 58.
Zinknitrat im Silberbad 86.
Zinksalze für Negativkollodium 44. 46.
Zinkvitriol im Entwickler 102.
Zitronensäure im Eisenentwickler 102.
— — Pyrogallolentwickler 105.
— — Verstärker 108. 114.
Zitrooxalatentwickler für Chlorsilberkollodium 317.
Zucker im Entwickler 103.
— — Silberbad 87.
— in der Kollodiumemulsion 229. 231.
Zuckerschwefelsaures Eisenoxydul 103.
Zurichtung der Hautnegative für den Farbendruck 155. 156.
Zurückgehen des latenten Bildes 291. bis 294.
— — — bei Daguerreotypplatten 292.
— — — bei Kollodiumtrockenplatten 292. 293.
— — — nassen Platten 291. 292.
— — —, Ursachen 293. 294.
Zusammensetzung der verschiedenen Kollodiumwollen 9 bis 13.
Zusätze zum Negativkollodium, verschiedene 53.
— zur Kollodiumemulsion 226. 227.
Zyanin 248.
Zyankalium als Abschwächer 128.
— für alle Silberbäder 84.
— — rotes Kollodium 58.
— zum Fixieren 111. 112.
— — — von Ferrotypen 175.
— — Klarätzen von Autotypienegativen 306.
Zyansalze im Kollodium 55.
Zyansilber im Kollodium 55.
— in Kollodiumemulsionen 221.
Zyansilber-Zyankalium zum Schwärzen beim Verstärken 116.

# Lehrbücher.

**Wie erlangt man brillante Negative und schöne Abdrucke?** Von Dr. G. Hauberisser. 21.–25. Auflage. Mit 47 Abbildungen. 1,80.

**Das A B C des Lichtbildners.** Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A Miethe. Mit 38 Abbildungen und 4 Tafeln. 2. Auflage. Im Druck.

**Ratgeber im Photographieren.** Leichtfaßliches Lehrbuch für Liebhaberphotographen. Von L. David, Generalmajor a. D. 206.—215. Aufl. 645. Tausend Mit 102 Textabbildungen, 31 Tafeln und einer Belichtungstabelle. Taschengröße 2,40.

**Leitfaden der praktischen Photographie.** Von G. Pizzighelli. neu bearbeitet von Chemiker P. Hanneke. 14. Auflage von „Anleitung zur Photographie". 37.—39. Tausend. Mit 269 Abbildungen und 9 Kunstdrucktafeln. 6,—, gebunden 7,80.

**Photographisches Praktikum.** Lehrbuch der Photographie. Von L. David, Generalmajor a. D. 5. Auflage. Mit 278 Abbildungen und 8 Kunstdrucktafeln. 8,40, gebunden 10,80

**Lehrbuch der praktischen Photographie.** Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Miethe und Professor O. Mente. 4. Auflage. Mit 139 Abbildungen. 8,–, gebunden 10,20.

**Technik der Lichtbildnerei.** Von H. Kühn. 2. Auflage. Mit 4 Tiefdrucktafeln nach Originalen des Verfassers. 8,50, gebunden 11,–.

**Zur photographischen Technik.** Von H. Kühn. 6,80.

# Optik.

**Vorträge über photographische Optik.** Von Dozent H. Schmidt. 3.—4. Aufl. Mit 81 Abbild. und 2 Tafeln. 2,50, gebunden 3,20.

**Die photographischen Objektive.** Von Prof. Dr. Weidert. 4. Auflage. Mit 272 Abbildungen. Im Druck.

**Der Gebrauch der Blende in der Photographie** Von Oberst H. Freiherr von Cles. Mit 37 Abb. 2. Aufl. von Dr. R. Richter. 1,80.

# Chemie und Photochemie.

**Rezepte und Tabellen für Photographie und Reproduktionstechnik,** welche an der Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt zu Wien angewendet werden. Herausgegeben von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder. 12.–13. Auflage. 6,50, gebunden 7,50.

**Vorträge über Chemie und Chemikalienkunde für Photographierende.** Von Dozent H. Schmidt. 3.—4. Auflage. Mit einem Anhang über lateinische Bezeichnungen. 2,50, gebunden 3,20.

**Photographische Chemie und Chemikalienkunde** mit Berücksichtigung der Bedürfnisse der graphischen Druckgewerbe. Von Professor E. Valenta. 2. Auflage.

I. Teil: **Anorganische Chemie.** 8,—, gebunden 10,20.
II. Teil: **Organische Chemie.** 9,50, gebunden 11,70.

**Photochemie.** Von Dr. J. Plotnikow. Mit 15 Abbildungen. 6,—.

**Ein neues Graukeil-Photometer.** Für Sensitometrie, photographische Kopierverfahren und wissenschaftliche Lichtmessungen. Von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder. Mit 2 Abb. und 2 Tafeln. 1,30

# Negativverfahren.

**Vorträge über die photographischen Verfahren.** Von Dozent H. Schmidt. 3. Auflage. Mit 8 Abbildungen. 2,20, gebunden 2,80.

**Die Entwicklung der photographischen Bromsilber-Gelatineplatte bei zweifelhaft richtiger Exposition.** Von Dr. A. Freiherrn von Hübl. 5. Auflage. Mit 1 Tafel. 1,40, gebunden 2,—.

**Die Standentwicklung und ihre Abarten** für den Amateur- und Fachphotographen. Von Dozent H. Schmidt. 3.—4. Auflage. Mit 29 Abbildungen. 1,50, gebunden 2,10.

**Wie erlangt man brillante Negative** und schöne Drucke. Von Dr. Hauberisser. Mit 29 Abbildungen u. 18 Kunstbeilagen 1,80.

**Die Mißerfolge in der Photographie.** 1. Teil: Negativverfahren. Von H. Müller. 6.—7. Auflage. Mit 4 Abbildungen und 8 Tafeln. 2,40, gebunden 3,—.

**Wirtschaftliches Arbeiten im Negativ- und Positivprozeß.** Von H. Zaepernick. 2,20.

**Die orthochromatische Photographie.** Von Dr. A. Freiherrn von Hübl. Mit 16 Abbildungen und 10 Tafeln. 3,50, gebunden 4,20.

**Der Aufbau des photographischen Bildes.** Von Prof. Dr. E. Goldberg. 2. Auflage. Mit 55 Abbildungen. 5,50, gebunden 7,—.

**Die Fehler im nassen Kollodionverfahren,** deren Ursache und Abhilfe. Von Fachlehrer R. Rothmaier. 0,50.

# Positivverfahren nebst Diapositivverfahren und Vergrößern.

**Vorträge über die photographischen Verfahren.** Von Dozent H. Schmidt. 2. Auflage. Mit 4 Tafeln. 2,20 gebunden 2,80.

**Die Misserfolge in der Photographie.** II. Teil: Positivverfahren. Von H. Müller. 5.—6. Auflage. 2,40, gebunden 3.—.

**Wirtschaftliches Arbeiten im Negativ- und Positivprozeß.** Von W. Zäpernick. 2,20.

**Das Arbeiten mit Gaslicht- und Bromsilberpapieren** einschließlich des Postkartendrucks, sowie einer kurzen Anleitung zur Herstellung vergrößerter Bilder. Von Chemiker P. Hanneke. 2. Auflage. Mit 35 Abbildungen und Tafeln. 3,—, gebunden 3,70.

**Auskopierpapiere ohne Metalltonung.** Von Prof. Dr. E. Stenger. 3,40, gebunden 4,90.

**Die Tonungsverfahren von Entwicklungspapieren.** Von Ober-Reg.-Rat Dr. E. Sedlaczek. 2. Auflage. 2,80, gebunden 3,50.

**Das Kopieren bei elektrischem Licht.** Von Dr. A. Freiherr von Hübl. 2. Auflage. Mit 22 Abbildungen und 1 Tafel. 1,50.

**Neuzeitliche photographische Kopierverfahren.** Ozobromprozeß, Bromsilberpigmentpapier, Pigmentgravüre, Oeldruck, Bromöldruck, Katatypie, Druckschriften - Kopierverfahren. Von Dr. E. Stenger. 3. Auflage. 2,60, gebunden 3,30.

**Das Pigmentverfahren, der Gummi-, Oel- und Bromöldruck und verwandte photographische Kopierverfahren mit Chromsalzen** Von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder. 4. Auflage. Mit 58 Abbildungen. 27,—, gebunden 29,50.

**Der Pigmentdruck.** Von Schriftleiter H. Zaepernick. 2,—

**Das Bromöldruckverfahren und der Bromölumdruck.** Von Dr. E. Mayer. 10.—11. Auflage. Im Druck.

SLUB
Wir führen Wissen.

**Die Selbstbereitung von Bromöldruckfarben.** Von E. Guttmann. 3. Auflage. Im Druck.
**Der Umdruck im Bromöldruckverfahren.** (Handpressendruck.) Von E. Guttmann. 3. Auflage. Im Druck.
**Anleitung zur Herstellung von Bromölumdrucken nach der Abreibemethode.** Von H. Minuth. Mit 12 Abbildungen. 0,60.
**Der Gummidruck.** Von A. Meyer. Mit 4 Abb. u. 4 Tafeln. 1,40.
**Die Diapositivverfahren.** Von G. Mercator. 4. Aufl. 2,—, geb. 2,70.
**Handbuch des Vergrösserns** auf Papieren und Platten. Von Prof. Dr. F. Stolze. Neu bearbeitet von P. Thieme. 4. Auflage.
I. Teil: Die Vergrößerungsgeräte, Grundlagen und Aufbau. 4. Auflage. Mit 180 Abbildungen. 5,—, gebunden 5,70.
II. Teil: Die Praxis des Vergrößerns. Im Druck.
**Die Praxis des Vergrösserns.** Von Schriftleiter H. Zaepernick. Mit 36 Abbildungen. 3,20, gebunden 4,—.

## Retusche und Kolorieren.

**Die photographische Retusche.** Nebst einer Anleitung zum Kolorieren von Photographie. Von G. Mercator. 6.—7. Aufl. 1,60, geb 2,20.
**Anleitung zum Kolorieren** photographischer Bilder. Von G. Mercator. 3. Aufl. 1,60, geb. 2,20.

## Apparate nebst Zubehör und Aufnahmetechnik.

**Das Arbeiten mit kleinen Kameras** nebst praktischer Anleitung zu der Entwicklung der kleinen Negative, sowie der Herstellung von Kopien und Bildvergrößerungen. Von Chemiker P. Hanneke. 4.–5. Auflage. Mit 67 Abbildungen. 1,50, gebunden 2,10.
**Die Spiegelreflexkamera.** Von A. Mayer, neu bearbeitet von P. Hanneke. 2. Auflage. Mit 52 Abbildungen. 2,—, gebunden 2,60.
**Die Stereoskopie.** Von Dr. J. Rheden. 3. Auflage. Mit 31 Abbildungen. 2,—, gebunden 3,40.
**Die Panoramenapparate.** Von Prof. Dr. F. Stolze. Mit 33 Abb. 2,—.
**Die Lichtfilter.** Von Dr. A. Freiherrn von Hübl. 3. Auflage. Mit 18 Abbildungen und 6 Tafeln. Im Druck.
**Die richtige Belichtung.** Von Dr. J. Rheden. 2. Auflage. 2,60, geb. 3,30.
**Die Hilfsmittel zur Bestimmung der Belichtungsdauer.** Von Dr. J. Rheden. Mit 48 Abbildungen. 4,50, gebunden 5,80.
**Die Belichtungsmesser der photographischen Praxis.** Von Dr. R. H. Blochmann. 2. Auflage. Mit 6 Abbildungen. 1,80.
**Einführung in die Elektrizitätslehre für Photographen und Filmschüler.** Von E. Koch. Mit 51 Abbildungen. 3,80, geb. 5,40.

## Photographieren bei künstlichem Licht.

**Das Photographieren mit Blitzlicht.** Von Dozent H. Schmidt. 3. Auflage. Mit 60 Abbild. und 8 Tafeln. 4,—, gebunden 5,20.
**Die Photographie bei künstlichem Licht,** Spektrumphotographie, Aktinometrie und die chemischen Wirkungen des farbigen Lichtes. Von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder. 3. Auflage. Mit 409 Abbildungen und 10 Tafeln. 26,—, gebunden 28,50.

SLUB
Wir führen Wissen.

# Farbenphotographie.

**Die Theorie und Praxis der Farbenphotographie mit Autochrom- und anderen Rasterfarbenplatten.** Von Dr. A. Freiherrn von Hübl. 5. Auflage. Mit 8 Abbildungen. 2,–, gebunden 2,60.

**Die Photographie in natürlichen Farben** mit besonderer Berücksichtigung des Lippmannschen Verfahrens, sowie jener Methoden, welche bei einmaliger Belichtung ein Bild in Farben liefern. Von Prof. E. Valenta. 2. Aufl. Mit 32 Abb. und 6 Tafeln. Vergriffen.

**Die Dreifarbenphotographie** mit besonderer Berücksichtigung des Dreifarbendruckes und ähnlicher Verfahren. Von Dr. A. Freiherrn von Hübl. 4. Aufl. Mit 35 Abb. und 4 Tafeln. 4,50, gebunden 5,20.

# Kalender und Jahrbücher.

**Photographischer Notizkalender.** Bearbeitet von Chemiker P. Hanneke. Erscheint bereits seit 1896 regelmäßig zur Jahreswende. Inhalt: Kalendarium, Rezepte, Tabellen, Ratschläge, praktische Winke, rechtliche und gewerbliche Fragen. Taschengröße. 3,50.

**Jahrbuch für Photographie und Reproduktionsverfahren.** Von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder. Berichte über die alljährlichen Fortschritte der Wissenschaft und Praxis auf jenen Gebieten. Erscheint bereits seit 1887. Jahrg. 1915—1920. Mit 155 Abb. 13,—, geb. 14,20. Frühere Jahrgänge per Band 7,20.

# Künstlerische Photographie.

**Künstlerische Landschaftsphotographie.** Zwölf Kapitel zur Aesthetik photographischer Freilichtaufnahmen. Von Geh. Reg.-Rat. Prof. Dr. A. Miethe. 4.–5. Auflage. Mit 115 Textabbildungen und Reproduktionen nach Schöpfungen hervorragender Lichtbildner. In geschmackvoller und sorgfältigster Ausstattung. 8,–, gebunden 9,30.

**Bildmässige Photographie.** Von Kunstmaler F. Matthies-Masuren. 3. Auflage. Mit 24 ganzseitigen Tafelbildern in feinster Buchdruckausführung auf Chamoiskunstdruckpapier nach Landschafts- und Porträtarbeiten der bekanntesten Lichtbildner des In- und Auslandes. 4,80, geb. 6,—

# Angewandte Photographie.

**Bild und Film im Dienste der Technik.** Von Ingenieur A. Lassally.
I. Teil: **Betriebsphotographie.** Mit 39 Abbild. 3,50, gebunden 4,20.
II. Teil: **Betriebskinematographie.** Mit 50 Abb. 6,—, gebunden 6,70.

**Lehrbuch der Röntgenographie.** Von H. Traut und Oberarzt Dr. H. Engelken. Mit 103 Abbildungen. 4,—, gebunden 4,70.

**Die Photoplastik.** Herstellung photographischer Skulpturen und ähnliche Verfahren. Von E. Kuchinka. Mit 23 Abbildungen. 3,80.

**Hochgebirgs- und Winterphotographie.** Von Dr. Kuhfahl.
I. Teil: Praktische Ratschläge für Ausrüstung und Arbeitsweise. 4.—5. Aufl. Mit 8 Bildertafeln. 3,20, gebunden 3,90.
II. Teil: Die künstlerische Darstellung. Mit 8 Bildertafeln. 1,80, gebunden 2,40.

**Heimatphotographie.** Die Photographie im Dienste von Heimatschutz und Heimatforschung. Von Dr. Kuhfahl. Mit 12 Abbildungen. 1,80.

SLUB
Wir führen Wissen.

**Pflanzenphotographie.** Von B. Haldy. Mit 9 Abbildungen. 1,80
**Architekturphotographie.** Von B. Haldy. Mit 8 Tafeln. 1,80.
**Kunstgewerbliche Photographie.** Von B. Haldy. Mit 14 Abb 1,80.
**Die Aktphotographie.** Von L. Herrlich u. Dr. W. Warstat. Mit 9 Abbildungen. 1,80.
**Tierphotographie.** Von E. Lutz Mit 8 Abbildungen. 1,80.
**Sportphotographie.** Von M. Schirner. 1.80.
**Die Heimphotographie.** Von A. Ranft. 3.—4. Aufl. 2,50, gebunden 3,20.
**Der Porträt- und Gruppenphotograph beim Setzen und Beleuchten.** Von E. Kempke. 3. Auflage. 1,—.
**Die Wiederherstellung alter photographischer Bilder** und Reproduktion derselben im ursprünglichen und in neuzeitlichen Verfahren Von Dr. E. Stenger. 2,—.
**Die Grundlagen der Reproduktionstechnik.** In gemeinverständlicher Darstellung. Von Prof. Dr. E. Goldberg. 2. Auflage. Mit 49 Abbildungen und 4 farbigen Tafeln. 3,50, gebunden 4,30.
**Die Photographie aus der Luft.** Von Geh. Reg.-Rat Prof Dr. A. Miethe. 2. Auflage. 2,—, gebunden 2,70.
**Die Photographie im Dienste der Presse.** Von P. Knoll. Mit 26 Abbildungen. 2,50, gebunden 3,90.
**Die Photogrammetrie bei kriminalistischen Tatbestandsaufnahmen.** Von Dr. F. Eichberg. Mit 21 Abbildungen. 1,60.
**Die Palimpsestphotographie** (Photographie radierter Schriften) in ihren wissenschaftlichen Grundlagen und praktischen Anwendungen. Von P. R. Kögel, O. S. B. Mit 42 Abbildungen. 3,—

# Ausführliches Handbuch der Photographie.

Herausgegeben von Hofrat Prof Dr. J. M Eder.
Dirktor der staatlichen Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt zu Wien.

## Band I.

1. Teil: **Geschichte der Photographie.** Von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder und Kustos E. Kuchinka. 4. Auflage. Mit über 150 Abbildungen. In Vorbereitung.
2 Teil: **Photochemie** (die chemischen Wirkungen des Lichtes). Von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder. 4. Auflage. Mit über 50 Abbildungen. In Vorbereitung.
3. Teil: **Die Photographie bei künstlichen Licht,** Spektrumphotographie, Aktinometrie und die chemischen Wirkungen des farbigen Lichtes. Von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder. 3. Auflage mit 409 Abbildungen und 10 Tafeln. 26,—, gebunden 28,50.
4. Teil: **Die photographischen Objektive.** Von Professor Dr. Weidert. 4. Auflage. Mit über 270 Abbildungen. In Vorbereitung.
5. Teil: **Die photographische Kamera und die Momentapparate.** Von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder: Mit 602 Abbildungen und 5 Tafeln. Vergriffen.

## Band II.

1. Teil: **Die Grundlagen der photographischen Negativverfahren.** Von Dr. Lüppo-Cramer. 3. Auflage. Mit 126 Abbildungen. 38,—, gebunden 41,—
2. Teil: **Das nasse Kollodiumverfahren,** die Kollodiumemulsion und verwandte Verfahren. Von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder. 3. Auflage. Mit zahlreichen Abbildungen. Im Druck.

SLUB
Wir führen Wissen.

3. Teil: **Die Daguerreotypie,** Talbotypie, Niepcotypie und ältere Negativverfahren. Von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder und Kustos E. Kuchinka. Mit zahlreichen Abbildungen. Im Druck.

4. Teil: **Die Herstellung photographischer Rasternegative für photomechanische Zwccke** (Autotypie). Von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder und Dr. A. Hay. 3. Auflage. Mit zahlreichen Abbildungen. Im Druck.

### Band III.

**Die Photographie mit Bromsilber- und Chlorsilbergelatine.** Von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder und Dr. Lüppo-Cramer unter Mitwirkung von M. Andresen, Dr. Ing. F. Wentzel, Dr. Schuloff und anderen Fachmännern. 6. Auflage. Mit zahlreichen Abbildungen. In Vorbereitung.

### Band IV.

1. Teil: **Die Auskopierverfahren mit Silbersalzen.** Von Dr.-Ing. F. Wentzel. 3. Auflage. Mit Abbildungen. Im Druck.

2. Teil: **Das Pigmentverfahren, Öl-, Bromöl- und Gummidruck,** Lichtpaus- und Einstaubverfahren mit Chromaten, Pinatypie, Kodachrom, Hydrotypie, Kopierverfahren mit farbengebenden organischen Verbindungen, Diazotypverfahren, Bilder mit gerbenden und chromogenen Entwicklern und künstlichen Harzen. Von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder. 4. Auflage. Mit 58 Abbildungen. 27,–, gebunden 29,50.

3. Teil: **Heliogravüre und Rotationstiefdruck;** ferner Photogalvanographie, Photoglyptie, Asphaltverfahren und photographische Ätzkunst. Von Hofrat Prof. Dr. J. M Eder. 3. Auflage. Mit 136 Abbildungen. 17,—, gebunden 19,50

4. Teil: **Die photographischen Kopierverfahren** mit Eisen-, Mangan-, Kupfer-, Quecksilber-, Blei-, Kobalt-, Cerium-, Vanadium- und anderen Metallverbindungen (mit besonderer Berücksichtigung der Lichtpausverfahren mit Eisensalzen, wie Zyanotypie, Fotoldruck, Platinotypie usw.). Von Direktor Dr. A. Trumm. Mit zahlreichen Abbildungen. In Vorbereitung

## Kinematographie.

**Hilfsbuch für den Kameramann.** Mit 65 Abbildungen. 1,50.

**Der gezeichnete Film.** Von E. Lutz. Übersetzt und erheblich ergänzt von Dr. K. Wolter. Mit 165 Abbildungen. 12,–, gebunden 13,80.

## Reproduktionstechnik und Graphik.

**Lexikon der graphischen Techniken.** Von Professor K. Albert. 13,60, gebunden 15,80.

**Der Halbtonprozeß.** Ein praktisches Handbuch für Halbtonhochätzung auf Kupfer und Zink. Autorisierte Übersetzung aus dem Englischen. Von Prof. Dr. G. Aarland. Mit 78 Abbild. und 5 Tafeln 3,–.

**Verschiedene Reproduktionsverfahren mittels lithographischen und typographischen Druckes.** Von Professor A. Albert. Mit 22 Abbildungen und 15 Tafeln. 5,–.

**Der Lichtdruck an der Hand- und Schnellpresse** samt allen Nebenarbeiten. Von Prof. A. Albert. 2. Aufl. Mit 71 Abb. u. 8 Taf. 5,50.

**Die verschiedenen Methoden des Lichtdruckes.** Von Prof. A. Albert. Mit 15 Abbildungen. 1,40.

## Verlag von Wilhelm Knapp, Halle (Saale).

**Das Aluminium in seiner Verwendung für den Flachdruck.** (Die Algraphie.) Von Professor A. Albert. 1,60.

**Die Reflektographie** für Reproduktion ohne photographische Kamera und der anastatische Druck. Von Reg.-Rat A. Albert. 0,50.

**Lehrbuch der Reproduktionstechnik.** Mit ausschließlicher Berücksichtigung der auf photographischer Grundlage beruhenden Methoden zur ein- und mehrfarbigen Wiedergabe von Bildern durch Druck. Von C. Blecher.

Band I: Einleitung und Theoretischer Teil. Mit 190 Abbildungen und 9 zum Teil farbigen Beilagen. 9,20, gebunden 10,30.

**Die Verwendung des Zinks für den lithographischen Druck** nach dem Verfahren von Dr. Strecker. Von C. Blecher. 1,40.

**Lehrbuch der Chemigraphie.** 2. Auflage von „Die Autotypie und der Dreifarbendruck". Von Professor K. H. Broum. Mit 78 Abbildungen und 8 Tafeln. 7,80, gebunden 8,80.

**Heliogravüre und Rotationsdruck,** ferner Photogalvanographie, Photoglyptie, Asphaltverfahren und photographische Ätzkunst. Von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder. 3. Auflage. Mit 136 Abbildungen. 17,—, gebunden 19,50.

**Handbuch der Lithographie.** Nach dem gegenwärtigen Stande dieser Technik. Von Reg.-Rat G. Fritz. Mit 243 Abbildungen und 23 Tafeln, davon 11 in Farbendruck. 35,—, gebunden 37,—.

**Die Grundlagen der Reproduktionstechnik.** In gemeinverständlicher Darstellung. Von Prof. Dr. E. Goldberg. 2. Auflage. Mit 48 Abbildungen und 2 farbigen Tafeln. 3,50, gebunden 4,30.

**Praktische Anleitung zur Ausübung der Heliogravüre.** Von S. Gottlieb. Mit 12 Abbildungen. 1,50.

**Die Chromolithographie** mit besonderer Berücksichtigung der modernen, auf photographischer Grundlage beruhenden Verfahren und der Technik des Aluminiumdruckes. Von F. Hesse, † Oberfaktor der lithographischen Abteilung der Hof- und Staatsdruckerei in Wien. 2. vermehrte und umgearbeitete Auflage. Mit 131 Abbildungen und 20 Tafeln. 14,—, gebunden 17,80.

**Die Schriftlithographie.** Eine theoretisch-praktische Anleitung zur Erlernung der Schrift. Mit Vorlageblättern sämtlicher in der lithographischen Technik zur Anwendung kommenden Schriftcharaktere unter besonderer Berücksichtigung der modernen Kunstrichtung. Von F. Hesse, † Oberfaktor der lithographischen Abteilung der Hof- und Staatsdruckerei in Wien. Mit 150 Abbildungen und 30 Tafeln. 15,—.

**Die Dreifarbenphotographie** mit besonderer Berücksichtigung des Dreifarbendruckes und ähnlicher Verfahren. Von Dr. A. Freiherr von Hübl. 4. Aufl. Mit 40 Abbildungen und 4 Tafeln. 4,50, gebunden 5,20.

**Die Kollodium-Emulsion** und ihre Anwendung für die photographische Aufnahme von Ölgemälden, Aquarellen, photographischen Kopien und Halbton-Originalen jeder Art. Von Dr. A. Freiherr von Hübl. Mit 3 Abbildungen und 3 Tafeln. 3,20.

**Der Farbenstich als Vorläufer des photographischen Dreifarbendruckes.** Von J. Janku. 4,50.

**Der Offsetdruck.** Von K. Gnoth. Mit zahlreichen ein- und mehrfarbigen Illustrationen. Gebunden 4,50.

**Anleitung zur Ausübung der Photoxylographie.** Von Prof. A. Lainer. Mit 12 Abbildungen. 1,50.

## Verlag von Wilhelm Knapp, Halle (Saale).

**Die Farbe als wissenschaftliches und künstlerisches Problem.** Die Grundlagen der Farbenlehre für Künstler und Kunstgewerbler. Von Prof. Dr. L. Richtera. Mit 57 Abbildungen. 3,40, gebunden 4,20.

**Die Herstellung von Büchern, Illustrationen, Akzidenzen usw.** Von A. W. Unger, Prof. an der Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien. 3. Auflage. Mit 231 Abbildungen, 10 Beilagen und 87 Tafeln. 16,—, in Halbleinen geb. 18,70, in Ganzleinen geb. 19,20.

**Die Rohstoffe der graphischen Druckgewerbe.** Von Professor Dr. E. Valenta.

Band I: **Das Papier,** seine Herstellung, Eigenschaften, Verwendung in den graphischen Drucktechniken, Prüfung usw. 2. Auflage. Mit 120 Abbildungen. 8,60, gebunden 9,60.

Band II: **Fette, Harze, Firnisse, Ruß, schwarze Druckfarben** und verschiedene andere in den graphischen Druckgewerben verwendete Materialien (lithographische Tinten, Tusche, Kreiden, Walzenmassen, Feuchtwasser, Drucktinkturen, Lacke, Umdruck-. Deck- und Stempelfarben usw.). Mit 88 Abbildungen. 15,20, gebunden 17,—.

Band III: **Die bunten Druckfarben.** Mit 48 Abbildungen. 9,70, gebunden 11,80.

**Die Photoglyptie oder der Woodbury-Druck.** Nach dem Französischen übersetzt. Von L. Vidal. Mit 24 Abbildungen. 4,50.

**Die Photo-Galvanographie** zur Herstellung von Kupferdruck- und Buchdruckplatten nebst den dazu nötigen Vor- und Nebenarbeiten. Von Hofrat O. Volkmer. Mit 16 Abbildungen. 3,50.

**Die manuellen graphischen Techniken.** Zeichnung, Lithographie, Holzschnitt, Kupferstich und Radierung, sowie die verwandten graphischen Verfahren des Hoch-, Flach- und Tiefdruckes. Von W. Ziegler.

Band I: **Die Schwarz-Weißkunst.** 4. Auflage. Mit 125 Abbildungen. 9,80, gebunden 10,80.

Band II: **Die manuelle Farbengraphik.** 2. Auflage. Mit 10 Abbildungen und Tafeln. 5,50, gebunden 6,50.

---

# Die Filmtechnik.

Filmindustrie, Filmtechnik, Filmkunst.

Zeitschrift für alle industriellen, technischen und künstlerischen Fragen des gesamten Filmwesens.

3. Jahrgang 1927. — Preis vierteljährlich 4,80.

Als völlig unabhängiges Organ vertritt die „Filmtechnik" restlos die Interessen aller am Film Schaffenden. Unter der Leitung einer journalistisch modernen Redaktion wird das reichhaltige Programm, welches alle Fragen und Probleme des Filmwesen umfaßt, von den prominentesten Fachleuten des In- und Auslandes durchgeführt. Referate über die internationale Film- und Patentliteratur erhöhen den Wert der „Filmtechnik" und sparen den Lesern viel Zeit und Geld für die Anschaffung und das Studium teurer Publikationen. Außerdem steht den Abonnenten die fachmännische Beratung der Schriftleitung kostenlos zur Verfügung.

Die Filmtechnik erscheinte aller 14 Tage jeweils am Sonnabend in gediegener Aufmachung.

Probehefte kostenlos.

Probehefte kostenlos.

**Verlag von Wilhelm Knapp, Halle (Saale).**

## Das Atelier des Photographen.

34. Jahrgang.

Schriftleiter: Prof. **O. Mente,** Berlin u. **F. Matthies-Masuren,** Halle (Saale).

Jährlich erscheinen in vornehmster Ausstattung 12 Hefte, enthaltend rund 150 Kunstdrucktafeln mit Bildern führender Berufsphotographen (vorwiegend Portraits und Gruppenaufnahmen). Im Text werden wichtige Tagesfragen behandelt und Originalartikel künstlerischen und fachtechnischen Inhalts gebracht, welche zur Erzielung von Höchstleistungen anleiten.

**Bezugspreis vierteljährlich 3,—.** Probehefte kostenfrei.

## Photographische Chronik.

Verbandszeitschrift des Zentral-Verbandes Deutscher Photographen-Vereine und -Innungen. 34. Jahrgang.

Schriftleiter: **C. Emmermann,** Halle (Saale).

Erscheint wöchentlich. Der Text behandelt alle für Fachphotographen wichtigen fachtechnischen und wirtschaftlichen Fragen, wie Richtpreise, Tarife. Enthält ferner Vereinsnachrichten und umfassenden Fragekasten.

**Bezugspreis vierteljährlich 2,10.** Probehefte kostenfrei.

Bei gleichzeitigem Bezug von „Atelier“ und „Chronik“ ermäßigt sich der Preis für beide Zeitschriften zusammen.

## Photographische Rundschau und Mitteilungen.

64. Jahrgang.

Schriftleiter: **P. Hanneke,** Prof. Dr. **R. Luther, Matthies-Masuren,** Halle.

Die führende und älteste Zeitschrift für Freunde der Photographie, deren Inhalt ebenso auf Fortgeschrittene wie auf Anfänger eingestellt ist. In ihrem bildlichen Teil steht die „Rundschau“ unübertroffen da. Monatlich erscheinen 2 Hefte in vornehmster Ausstattung mit vielen Kunstdrucktafeln. Der Text behandelt alle für den Liebhaberphotographen wichtigen neuen Verfahren und Apparate sowie künstlerische Fragen in Artikeln hervorragender Fachschriftsteller. Ein Fragekasten bietet wertvolle praktische Belehrung. Der in jedem zweiten Heft erscheinende Anhang „Mitteilungen für Anfänger“ hat ganz besonderen Anklang gefunden.

Die „Rundschau“ ist unentbehrlich für jeden vorwärtsstrebenden Amateur.

**Bezugspreis vierteljährlich 4,20.** Probehefte kostenfrei.

Gebühr für Verpackung und Versendung im Inland: 10 Pfennig.
Bei Kreuzbandzustellung wird das entstehende Porto berechnet.

SLUB
Wir führen Wissen.

**Verlag von Wilhelm Knapp, Halle (Saale).**

# Die HERLANGO

AKTIENGESELLSCHAFT
FÜR PHOTOGRAPHISCHE INDUSTRIE

**in WIEN III, Rennweg Nr. 52**

hat die ausschließliche Erzeugung der Eder-Hecht-Sensitometer und Photometer übernommen.

Es werden erzeugt:

**Eder-Hecht-Graukeilsensitometer,** Format 9×12 cm, Keilkonstante 0,30 mit einfacher und doppelter Farbenskala zur Prüfung der Empfindlichkeit gewöhnlicher und farbenempfindlicher Platten u. photographischer Papiere.

**Dasselbe Sensitometer,** jedoch ohne Farbenfilter und ohne Lineatur zur Bestimmung der photographischen Schwärzungskurven.

**Eder-Hecht-Kopier-Photometer,** Format 3×12 cm, Keilkonstante 0,30 für photographische Kopierverfahren.

**Eder-Hecht-Graukeil-Photometer** mit verlängerter Skala und Präzisionsskala, Format 3×16 cm, Keilkonstante 0,30 und 0,40, sowie 0,19 für Zwecke der Beleuchtungstechnik, Biologie, Meteorologie, Landwirtschaft, Lichttherapie usw.

Die Firma erzeugt ferner das zu diesen Instrumenten notwendige

**Magnesiumband** in abgewogenen Stückchen von 2 Milligramm für Zwecke der Sensitometrie photographischer Platten, Filme und Papiere.

**Chlorsilber-Photometer-Normalpapier,** haltbar, geeicht, Bunsen-Roscoë's Normalpapier.

Ausführliche Prospekte

sendet die Firma **Herlango** in Wien III, Rennweg Nr. 52

Die genaue Beschreibung des Eder-Hecht-Sensitometers und Photometers s. **„J. M. Eder, Ein neues Graukeilsensitometer für Sensitometrie, photographische Kopierverfahren und wissenschaftliche Lichtmessungen".** 1920. Halle a. d. Saale (W. Knapp.)

Ferner zusammenfassende Gebrauchsanweisung s. **„J. M. Eder, Rezepte, Tabellen und Arbeitsvorschriften f. Photographie u. Reproduktionstechnik".** 12. Aufl. 1927. Halle a. d. Saale. (W. Knapp.)

# Atlas Typischer Spektren

von J. M. Eder und E. Valenta.

Zweite Auflage. — Wien 1924.

Der Atlas enthält 55 heliographische Tafeln in Folio-Format u. zw. die **Flammen-Spektren, Bogen-Spektren und Funken-Spektren der meisten Elemente und zahlreicher Verbindungen mit genauer Angabe der Wellenlängen.** Für Physiker und Chemiker ist es besonders wertvoll, dass die Spektren sowie mit Prismen-Spektrographen (Glas- und Quarz-Optik) als auch mit einem Konkavgitter aufgenommen und getreu abgebildet wurden. Die Spektral-Tafeln umfassen das Gebiet vom äussersten Rot bis zum brechbarsten Ultraviolett von der Wellenlänge 1872. Auch ist das prismatische Sonnenspektrum vollständig von der Fraunhofer'schen Linie A bis zum Ende des Violett bei den Linien H K abgebildet, und daran anschliessend das ultraviolette Spektrum mit dem Quarz-Spektrographen, das bis zur Fraunhofer'schen Linie S reicht. Ferner ist das Verhalten verschiedener photographischer Platten gegen das Sonnenspektrum in klaren Spektrum-Photographien abgebildet u. zw. mit Bezug auf Chlorsilber-Gelatine, Jodsilber-Kollodium, Bromsilber-Gelatine und Sensibilisatoren für orthochromatische und panchromatische Platten.

**Verlag der Akademie der Wissenschaften in Wien.**

B f 1920

SLUB
Wir führen Wissen.

SLUB
Wir führen Wissen.

SLUB
Wir führen Wissen.

SLUB DRESDEN
3 0453528

SLUB
Wir führen Wissen.